# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

**ROCZNIK XXII** **LIPIEC — SIERPIEŃ 1938** **7 — 8**

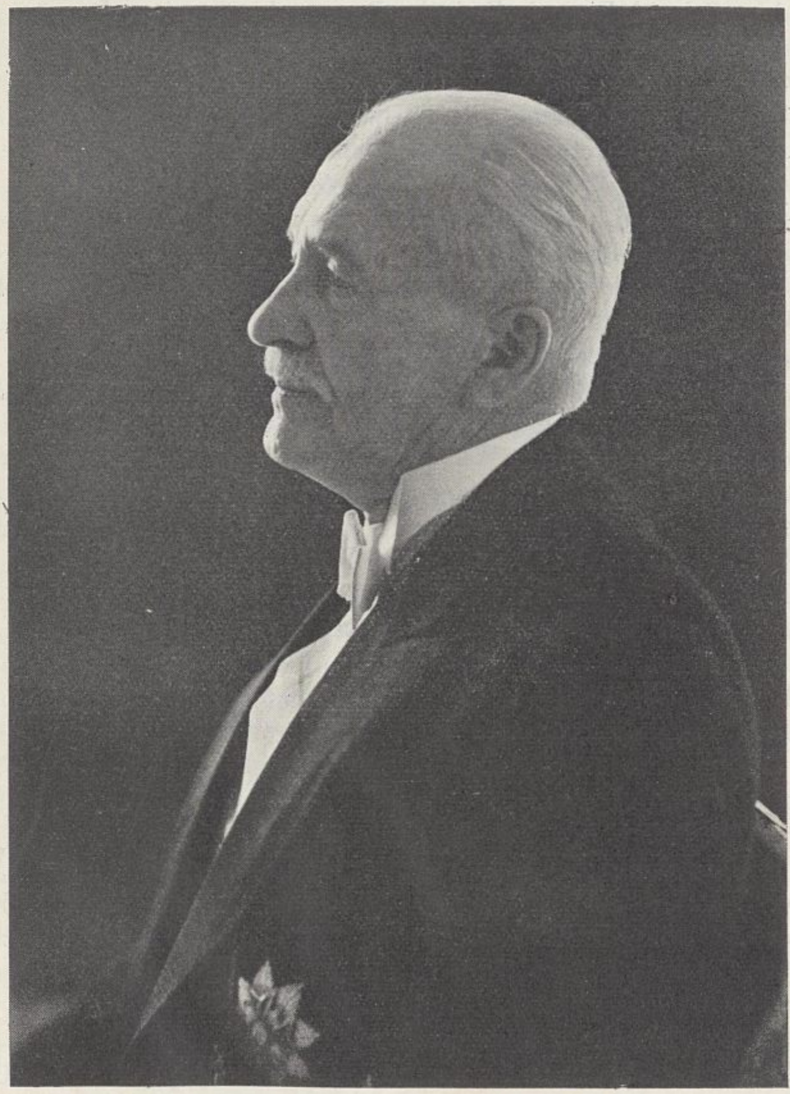
REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING SEKRETARZ: DR LECH SUCHOWIAK

# IV ZJAZD CHEMIKÓW POLSKICH

POŁĄCZONY Z OBCHODEM SETNEJ ROCZNICY ŚMIERCI
JĘDRZEJA ŚNIADECKIEGO

POD PROTEKTORATEM

PANA PREZYDENTA RZECZYPOSPOLITEJ



PROFESORA DOKTORA IGNACEGO MOŚCICKIEGO

# W WILNIE 29·VI—2·VII 1938 R·

## KOMITET HONOROWY:

Prezes Rady Ministrów Generał dr FELICJAN SŁAWOJ-SKŁADKOWSKI
Wicepremier i Minister Skarbu inż. EUGENIUSZ KWIATKOWSKI
Minister W. R. i O. P. Profesor dr WOJCIECH ŚWIĘTOSŁAWSKI
Minister Spraw Wojskowych Generał TADEUSZ KASPRZYCKI
Minister Przemysłu i Handlu ANTONI ROMAN

## RADA ZJAZDU:

Przewodniczący: Prof. dr EDWARD BEKIER.

Prof. dr Achmatowicz Osman, Wiceprezes Pol. Tow. Chem., Członek Głównego Komitetu Wykonawczego.
Prof. dr Aleksandrowicz Jerzy, Podsekretarz Stanu w Ministerstwie W. R. i O. P.
Doc. dr Basiński Antoni, Członek Zarządu Oddz. Wil. Pol. Tow. Chem., Członek Lokalnego Komitetu Wykonawczego.
Inż. Benedek Czesław, Członek Zarządu Związku Przemysłu Chemicznego.
Bereszko Wiktor, Członek Zarządu Związku Przemysłu Chemicznego.
Generał Dąb-Biernacki Stefan, Inspektor Armii.
Dr. Błaszkowska Zofia, Członek Zarządu Pol. Tow. Chem.
Ferek-Błeszyński Jerzy, Podsekretarz Stanu w Ministerstwie W. R. i O. P.
Bociański Ludwik, Wojewoda Wileński.
Pułkownik dr Borczowski Karol, Kierownik Instytutu Przeciwgazowego.
Prof. dr Czubalski Franciszek, Prezes Polskiego Tow. Fizjol.
Prof. dr Dąbrowski Stefan, Członek Komitetu Chemicznego RadyNauk Ścisłych i Stosowanych.
Dmochowski Aleksander, Dyrektor Szkolnej Pracowni Przyrodniczej w Wilnie.
Prof. dr Dorabialska Alicja, Prezes Oddziału Lwowskiego Pol. Tow. Chem.
Prof. dr Dziewoński Karol, b. Prezes Pol. Tow. Chem., Członek Honorowy Pol. Tow. Chem., Członek Komitetu Chemicznego Rady Nauk Ścisłych i Stosowanych.
Prof. dr Eiger Marian, Prezes Oddziału Wileńskiego Pol. Tow. Fizjol.
Mgr. Filipczyk Leon, Członek Zarządu Oddziału Wileńskiego Pol. Tow. Chem., Członek Lokalnego Komitetu Wykonawczego.
Mgr. Filipowicz Wacław, Prezes Pol. Powsz. Tow. Farmaceutycznego.
Inż. Gabler Bolesław, Członek Zarządu Pol. Tow. Chem.
Prof. dr Glixelli Stanisław, b. Prezes Pol. Tow. Chem.
Inż. Głazek Wacław, Prezes Dyr. Kol. w Wilnie.
Godecki Marian, Kurator Wileńskiego Okręgu Szkolnego.
Dr Hirszowski Alfred, Członek Zarządu Związku Przemysłu Chemicznego.
Prof. dr Hłasko Marian, Prezes Oddziału Wileńskiego Pol. Tow. Chem., Przewodniczący Lok. Kom. Wyk.
Prof. dr Jabłczyński Kazimierz, b. Prezes Pol. Tow. Chem.
J. E. Ksiądz Arcybiskup Jałbrzykowski Romuald, Metropolita Wileński.
Prof. dr Joszt Adolf, Przew. Lok. Kom. Wyk. III Zjazdu Chemików Polskich.
Doc. dr Józefowicz Edward, Członek Zarządu Pol. Tow. Chem., Sekretarz „Roczników Chemii".
Dr Kahl Władysław, Członek Zarządu Pol. Tow. Chem.
Prof. dr Kamieński Leon, Wiceprezes Oddziału Wileńskiego Pol. Tow. Chem., Wiceprzewodniczący Lokalnego Komitetu Wykonawczego.
Prof. dr Kamieński Bogdan, Prezes Oddziału Krakowsko-Śląskiego Pol. Tow. Chem.
Prof. inż. Karaffa-Korbutt Władysław, Członek Lokalnego Komitetu Wykonawczego.
Prof. dr Kempisty Stefan, Dziekan Wydziału Matem. Przyrod. U. S. B.
Prof. dr Kling Kazimierz, Redaktor „Przemysłu Chemicznego", Dyrektor Chemicznego Instytutu Badawczego,

Profesor dr h. c. Koskowski Bronisław, Prezes Honorowy Pol. Powsz. Tow. Farmaceutycznego.
Inż. Kowalewski Stanisław, Członek Zarządu Pol. Tow. Chem.
Prof. inż. Kraszewski Witold, Członek Lokalnego Komitetu Wykonawczego.
Inż. Kułakowski Henryk, Wiceprezes Związku Przemysłu Chemicznego.
Prof. dr Lampe Wiktor, b. Prezes Pol. Tow. Chem., Członek Komitetu Chemicznego Rady Nauk Ścisłych i Stosowanych.
Dr Landau Józef, Członek Zarządu Związku Przemysłu Chemicznego.
Inż. Leppert Zygmunt, Członek Zarządu Związku Przemysłu Chemicznego.
Inż. Lipowski Zygmunt, Członek Zarządu Pol. Tow. Chem.
Dr Litterer Gustaw, Członek Zarządu Związku Przemysłu Chemicznego.
Generał Inż. Litwinowicz Aleksander, II Wice-minister Spraw Wojskowych.
Pułk. Maciejowski Mieczysław, Szef Departamentu Uzbr. Min. Spraw Wojsk.
Dr Maleszewski Wiktor, Prezydent miasta Wilna.
Prof. dr Marchlewski Leon, Prezes Komitetu Chemicznego Rady Nauk Ścisłych i Stosowanych, b. Prezes Pol. Tow. Chem., Członek Honorowy Pol. Tow. Chem.
Dr Michalski Eugeniusz, Członek Lokalnego Kom. Wyk.
Dr h.c. Michalski Stanisław, Dyrektor Funduszu Kultury Narodowej Józefa Piłsudskiego.
Prof. dr Miłobędzki Tadeusz, b. Prezes Pol. Tow. Chem., Członek Komitetu Chemicznego Rady Nauk Ścisłych i Stosowanych, Redaktor ,,Roczników Chemii''.
Prof. dr Moraczewski Wacław, Członek Komitetu Chemicznego Rady Nauk Ścisłych i Stosowanych.
Prof. dr Mozołowski Włodzimierz, Członek Lokalnego Kom. Wyk.
Inż. Natanson Edward, Członek Zarządu Związku Przemysłu Chemicznego.
Prof. dr Patkowski Józef, Dyrektor Departamentu Nauki i Szkół Wyższych Min. W. R. i O. P.
Prof. dr Pelczar Kazimierz, Dziekan Wydziału Lek. U. S. B.
Inż. Piasecki Marian, Prezes Oddziału Łódzkiego Pol. Tow. Chem.
Inż. Płużański Włodzimierz, Przewodniczący Sekcji Przem. Pol. Tow. Chem., Członek Zarządu Związku Przemysłu Chemicznego.
Inż. Podraszko Jan, Członek Zarządu Pol. Tow. Chem., Członek Zarządu Związku Przemysłu Chemicznego.
Dr inż. Polaczek Marian, Członek Zarządu Pol. Tow. Chem., Członek Głównego Kom. Wyk.
Dr inż. Prot Jan, Członek Zarządu Związku Przemysłu Chemicznego.
Prof. dr Przyłęcki Stanisław, Prezes Pol. Tow. Chem., Przewodniczący Głów. Kom. Wyk., Członek Komitetu Chemicznego Rady Nauk Ścisłych i Stosowanych.
Mgr. Rodowicz Jan, Prezes Oddziału Wileńskiego Pol. Tow. Farmaceutycznego.
Dr inż. Roga Błażej, Prezes Związku Inżynierów Chemików.
Dr Sawlewicz Józef, Członek Głównego Komitetu Wykonawczego.
Prof. dr Sierpiński Wacław, Prezes Warsz. Tow. Naukowego.
Prof. dr Skąpski Adam, Prezes Związku Chemików Polskich.
Mjr. dr Schmidt Edmund, Członek Zarządu Pol. Tow. Chem.
Prof. dr h. c. Sławiński Kazimierz, b. Prezes Pol. Tow. Chem.
Prof. Smoleński Kazimierz, b. Prezes Pol. Tow. Chem., Wiceprezes Komitetu Chemicznego Rady Nauk Ścisłych i Stosowanych.
Inż. Sommer Wiktor, Członek Zarządu Pol. Tow. Chem., Członek Zarządu Związku Przemysłu Chemicznego, Członek Gł. Kom. Wyk.
Spiess Ludwik, Członek Zarządu Związku Przemysłu Chemicznego.
Dr Staszewski Wacław, Redaktor miesięcznika ,,Fizyka i Chemia w szkole''.
Dr Suchowiak Lech, Członek Zarządu Pol. Tow. Chem., Sekretarz ,,Przemysłu Chemicznego''.
Prof. dr Suszko Jerzy, Prezes Oddziału Poznańskiego Pol. Tow. Chem.
Doc. dr inż. Świderek Marian, Członek Zarządu Pol. Tow. Chem.
Inż. Szefer Leopold, Członek Zarządu Związku Przemysłu Chemicznego.
Inż. Szeller Zygmunt, Członek Zarządu Pol. Tow. Chem.

Prof. Szperl Ludwik, b. Prezes Pol. Tow. Chem., Sekretarz Komitetu Chemicznego Rady Nauk Ścisłych i Stosowanych.
Prof. dr Szylling-Siengalewicz Sergiusz, Prezes Wileńskiego Tow. Lek.
Inż. Trepka Edmund, Członek Zarządu Pol. Tow. Chem., Dyrektor Związku Przemysłu Chemicznego.
Prof. dr inż. Urbański Tadeusz, Członek Zarządu Pol. Tow. Chem., Członek Głównego Kom. Wykonawczego.
Prof. dr Vorbrodt Władysław, Wiceprezes Pol. Tow. Chem.
Dr Walawski Bolesław, Kierownik Sekretarjatu. U. S. B w Wilnie.
Mgr Więckowski Ferdynand, Członek Zarządu Związku Przemysłu Chemicznego.
Prof. dr Wasiutyński Aleksander, Prezes Akademii Nauk Technicznych.
Pułk. inż. Witkowski Stanisław, Szef Biura Przemysłu Wojennego M. S. Wojsk.
Inż. Wiślicki Feliks, Członek Zarządu Pol. Tow. Chem., Członek Zarządu Związku Przemysłu Chemicznego.
Inż. Wojnar Jerzy, Prezes Związku Przemysłu Chemicznego.
Ks. Prof. dr Wóycicki Aleksander, Rektor Uniwersytetu Stefana Batorego w Wilnie.
Prof. dr Wróblewski Stanisław, Prezes Polskiej Akademii Umiejętności.
Generał dr Zając Józef, Inspektor Obrony Powietrznej Państwa.
Inż. Zamoyski Tadeusz, Zastępca Dyrektora Związku Przemysłu Chemicznego.
Prof. dr Zawadzki Józef, b. Prezes Pol. Tow. Chem., Członek Komitetu Chemicznego Rady Nauk Ścisłych i Stosowanych, Członek Zarządu Związku Przemysłu Chemicznego, Przewodniczący Gł. Kom. Wyk. III Zjazdu Chemików Polskich.
Prof. dr Zdziechowski Marian, Prezes Tow. Przyjaciół Nauk w Wilnie.
Mgr Żak Bogusław, Członek Zarządu Oddziału Wileńskiego Pol. Tow. Chem., Członek Lok. Kom. Wyk.

## GŁÓWNY KOMITET WYKONAWCZY:

Przewodniczący: PROF. DR PRZYŁĘCKI STANISŁAW.
Delegat Lokalnego Komitetu Wykonawczego: Prof. dr Hłasko Marian.

Członkowie:

Prof. dr Achmatowicz Osman.
Dr Polaczek Marian.
Dr Sawlewicz Józef.
Inż. Sommer Wiktor.
Prof. dr Urbański Tadeusz.

## LOKALNY KOMITET WYKONAWCZY:

Przewodniczący: PROF. DR HŁASKO MARIAN.
Delegat Głównego Komitetu Wykonawczego: Prof. dr Przyłęcki Stanisław.

Członkowie:

Doc. dr Basiński Antoni.
Prof. dr Bekier Edward.
Mgr Filipczyk Leon.
Prof. dr Kamieński Leon.
Prof. inż. Karaffa-Korbutt Władysław.
Prof. inż. Kraszewski Witold.
Dr inż. Michalski Eugeniusz.
Prof. dr Mozołowski Włodzimierz.
Dr Walawski Bolesław.
Mgr Żak Bogusław.

## BIURO ZJAZDU:

Wilno, Uniwersytecka 3, I-sza sala wykładowa w Gmachu Głównym Uniwersytetu.

## REGULAMIN OBRAD W SEKCJACH.

Wobec wielkiej ilości zgłoszonych referatów i ograniczonego czasu trwania obrad, członkowie Zjazdu są proszeni o ścisłe przestrzeganie następującego regulaminu obrad:

1. Referaty muszą być wygłaszane w wyznaczonej w programie Zjazdu kolejności.
2. W razie nie przybycia na czas referenta, referat spada z porządku obrad sekcji.
3. Czas trwania referatu wraz z dyskusją winien mieścić się w ramach oznaczonych programem obrad i nie może przekraczać 15 minut.

# Program Zjazdu.

Środa 29 czerwca.

| | |
|---|---|
| Przedpołudnie: | Zwiedzanie miasta i dorocznego jarmarku (kiermaszu) regjonalnego św. św. Piotra i Pawła. |
| Godz. 16.30 | Posiedzenie Rady Zjazdu (Gmach Teatru Miejskiego na Pohulance). |
| Godz. 17.00. | Inauguracja Zjazdu (Gmach Teatru Miejskiego na Pohulance).<br>Wykład Prof. dr Tadeusza Miłobędzkiego: *Nowa chemia dawnych typów.* |
| „ 19.30. | Litania w Ostrej Bramie. |
| „ 20.15. | Złożenie hołdu na Rossie. |
| „ 21.15. | Herbatka. (Oficerskie Kasyno Garnizonowe, ul. Mickiewicza 13). |

Czwartek 30 czerwca.

| | |
|---|---|
| „ 9—11.30 | Posiedzenia sekcji. (Gmach Główny Uniwersytetu). |
| „ 12.00 | Akademia ku czci J. Śniadeckiego. Urządza Uniwersytet Stefana Batorego w Wilnie (Gmach Teatru Miejskiego na Pohulance).<br>Przemówienia wygłoszą:<br>Jego Magnificencja Ksiądz Prof. dr Aleksander Wóycicki Rektor Uniwersytetu Stefana Batorego: *Jędrzej Śniadecki jako działacz społeczny.*<br>Prof. dr h. c. Kazimierz Sławiński: *Jędrzej Śniadecki — życie i dzieła.*<br>Prof. dr Aleksander Januszkiewicz: *Jędrzej Śniadecki jako lekarz.* |
| „ 17.00 | Zwiedzenie wystawy wydawnictw i pamiątek po J. Śniadeckim (Biblioteka Uniwersytecka). |
| „ 18.00 | Wspólne posiedzenie Zjazdu Chemików i Fizjologów Polskich poświęcone twórczości J. Śniadeckiego. (Sala Śniadeckich w Gmachu Głównym Uniwersytetu).<br>Odczyty wygłoszą: Prof. dr Wiktor Lampe: *Jędrzej Śniadecki i Jego działalność chemiczna.*<br>Prof. dr Włodzimierz Mozołowski: *Jędrzej Śniadecki jako fizjolog.* |

Piątek 1 lipca.

| | |
|---|---|
| „ 8.45. | I Plenarne posiedzenie odczytowe. (Sala Śniadeckich w Gmachu Głównym Uniwersytetu).<br>Odczyt Prof. dr Alicji Dorabialskiej: *Oblicze współczesnej chemii fizycznej za granicą i w Polsce.*<br>Odczyt Prof. dr Wojciecha Świętosławskiego: *Z badań nad zjawi kami krytycznymi.* |

„ 10.15—13.15 Posiedzenia sekcji. (Gmach Główny Uniwersytetu).

„ 15.15—17.45 Posiedzenia sekcji. (Gmach Główny Uniwersytetu).

„ 18.00. II Plenarne posiedzenie odczytowe. (Sala Śniadeckich w Gmachu Głównym Uniwersytetu).
Odczyt dyr. inż. Edmunda Trepki: *Postępy techniczne polskiego przemysłu chemicznego w ostatnim pięcioleciu.*

Sobota 2 lipca.

„ 9.00 III Plenarne posiedzenie odczytowe. (Sala Śniadeckich w Gmachu Głównym Uniwersytetu).
Odczyt Prof. dr Wiktora Jakóba: *Chemia nieorganiczna w dobie współczesnej i jej stosunek do nauk pokrewnych.*

„ 10.15—13.15 Posiedzenia sekcji. (Gmach Główny Uniwersytetu).

„ 15.15. IV Plenarne posiedzenie odczytowe. (Sala Śniadeckich w Gmachu Głównym Uniwersytetu).
Odczyt Prof. dr Jerzego Suszki: *Dążenia i zdobycze chemii organicznej w okresie powojennym.*

„ 17.00 Plenarne posiedzenie Zjazdu. (Sala Śniadeckich w Gmachu Głównym Uniwersytetu).
Odczyt inż. Eugeniusza Bergera: *O ważniejszych materiałach zastępczych.*

„ 18.30 Zamknięcie Zjazdu.

„ 21.00 Zebranie pożegnalne (Hotel St. Georges'a).

Niedziela 3 lipca.

Wycieczki.

## SEKCJA I.

## Chemia Nieorganiczna

Opiekun: Prof. dr Hłasko Marian.
Sekretarze: dr Ważewski Dominik, dr Kuszpecińska Jadwiga.

Czwartek 30 czerwca.

9.00 Miłobędzki T. i Janczakówna M. O powstawaniu i otrzymywaniu chlorków i dwuchlorków kwasów etylofosforawego i etyloorto-fosforowego.
9.15 Kolitowska J. H. Przyczynek do izomerii kwasu fosforawego.
9.30 Miłobędzki T. i Berkan Z. O otrzymywaniu kwasu podfosforowego z fosforu czerwonego.
9.45 Miłobędzki T. i Borowski W. Widma absorpcyjne kwasu fosforawego i pewnych jego pochodnych.
10.00 Miłobędzki T., Borowski W. i Lewandowski M. Widma absorpcyjne fosforynu etylopropylowego i izopropylowego.
10.15 Janczakówna W. Centygramowa (półmikro) analiza pirytu.
10.30 Boniukowa-Benicka A. Centygramowa (półmikro) analiza brązu fosforowego.

Piątek 1 lipca.

10.15 Glixelli S. i Jaroszówna S. O uwodnieniu kwasu metafosforowego.
10.30 Krause A. Amfoteryczne wodorotlenki metali jako katalizatory jedno- i wieloskładnikowe w roli fermentów nieorganicznych.
10.45 Krzyżański S. Otrzymywanie i struktura nadtlenków cynku, kadmu i rtęci.
11.00 Boratyński K. O nowych uproszczonych metodach oznaczania potasu.
11.15 Gorzelany W. Badania nad tlenkami ołowiu.
11.30 Żak B. i Korniuk A. (ref. Korniuk A.) O zawartości helu w polskich gazach ziemnych.
11.45 Michalski E. Nowe elektrometryczne metody oznaczania punktu końcowego miareczkowania.
12.00 Michalski E. Przebieg niektórych reakcji utleniania wobec jonów rtęciowych.

15.15 Jakób W. i Ruppówna-Witekowa St. Powstawanie wiązania chemicznego na skutek działań oksydacyjno-redukcyjnych.
15.30 Jakób W., Curyło J. i Kowalski Z. O fotoizomerji molibdeno-cyjanków i pseudopolimorfji soli kadmowych fotoizomerów.
15.45 Jakób W. O liczbie koordynacji dziesięć wśród fotoproduktów molibdenocyjanków.
16.00 Jakób W. Wpływ struktury jonu na przebieg redukcji anionów. (Na podstawie polarograficznych badań redukcji soli cynowych Pablównej-Kulawikowej M. i związków molibdenu pięciowartościowego Sikorskiego W.).
16.15 Trzebiatowski W. i Bryjak B. O azotkach toru i uranu.
16.30 Trzebiatowski W. i Penno F. Allotropia rutenu.
16.45 Trzebiatowski W. Rentgenograficzne studium układów metalicznych.
17.00 Jeżowska-Trzebiatowska B. Z badań nad związkami renu IV i V wartościowego.

## Sobota 2 lipca.

## PODSEKCJA DYDAKTYCZNA.

Opiekun: Dr inż. Michalski Eugeniusz.
Sekretarz: Mgr Żak Bogusław.

10.15 Harabaszewski J. Potrzeby piśmiennictwa chemicznego ze stanowiska szkoły średniej ogólnokształcącej.
10.30 Harabaszewski J. Chemia w średniej szkole ogólnokształcącej Polski Odrodzonej.
10.45 Harabaszewski J. Demonstracja nauczyciela i eksperyment uczniowski.
11.00 Harabaszewski J. Zagadnienie związku organicznego i chemii organicznej u Jędrzeja Śniadeckiego i jego współczesnych.
11.15 Szeller Z. Demonstracja prawa objętościowego Gay-Lussaca.
11.30 Szeller Z. Oznaczenie ciężaru cząsteczkowego metodą W. Meyera-Palmera i zmodyfikowaną metodą Dumasa.
11.45 Dobrowolski T. Nauka o pierwiastkach J. Śniadeckiego na tle ówczesnej epoki.
12.00 Łatkiewicz S. Gimnazjum ogólnokształcące a gimnazjum farbiarsko-wykończalnicze.
12.15 Pleśniewicz St. i Sarnecki K. Odkrycie westu w świetle dzisiejszej analizy chemicznej.
12.30 Tajtelbaum A. Organizacja dokumentacji wiedzy.

## SEKCJA II.

## Chemja Organiczna.

## Grupa A.

Opiekun: Prof. dr Kamieński Leon.
Sekretarze: Dr Zacharewicz Witold, mgr Słomińska Elżbieta.

## Czwartek 30 czerwca.

9.00 Szperl L. O działaniu amidów kwasów i amino-kwasów na dwusiarczek dwubenzoilu.
9.15 Szperl L. O działaniu siarki na pewne związki heterocykliczne.
9.30 Böhm J. O pewnych pochodnych 5, 6-benzochinoliny.
9.45 Brydówna W. O pewnych reakcjach 4-4' -dwunitrodwubenzoilu.
10.00 Delnitzówna Z. O cukrach zawartych w przetaczniku. (Veronica officinalis L.)
10.15 Jezierski T. W. Wpływ wody w syntezie odczynnika Grignarda.
10.30 Jezierski T. W. Wpływ budowy bromopochodnych: a) węglowodorów tłuszczowo-aromatycznych, b) eterów tłuszczowo-aromatycznych w syntezie pinakonów metodą Grignarda.
10.45 Jezierski T. W. Przyczynek do badań nad aktywnością β-bromonaftalenu w stosunku do magnezu.
11.00 Sawlewicz J. O odbudowie kwasu desoksycholowego.
11.15 Nowakowski A. Charakter wielocząsteczkowy pektyn.

## Piątek 1 lipca.

10.15 Dziewoński K. i Gizler L. Metoda redukcji węglowodorów wielordzeniowych.
10.30 Dziewoński K., Gizler L. i Moszew J. Węglowodory wielordzeniowe grupy acenaftenu.
10.45 Dziewoński K., Moszew J. i Nowakowski M. Syntezy węglowodorów pochodnych benzylowych 2,6-dwumetylonaftalenu i ich przemiany cyklizacyjne.
11.00 Dziewoński K. Studia nad ketonami grupy naftalenu, antracenu i pirenu.
11.15 Dziewoński K. i Schoenówna J. Reakcje mocznika i tiomocznika z ketonami hydroaromatycznymi.
11.30 Dziewoński K. i Schoenówna J. Reakcje kondensacyjne połączeń typu dwufenilotiomocznika z ketonami hydroaromatycznymi.
11.45 Dziewoński K. i Cholewa E. Reakcje alkylo-aryloketonów z pochodnymi dwuarylowymi karboimidu.
12.00 Dziewoński K. Reakcje addycyjne zasad Schiffa pochodnych aryloalkiloketonów z aryloizotiocyjanianami lub arylo-izocyjanianami.

12.15 Dziewoński K. Syntezy połączeń 2-arylo-4-aryloamino-chinolin i 2-arylo-4-hydroksychinolin.
12.30 Dziewoński K. i Dymek W. O nowej metodzie syntezy 2,4-dwuaryloamino-chinolin i przemianach ich w połączenia typu 2,4-dwuhydroksychinoliny.
12.45 Dziewoński K. Syntezy połączeń typu α, β-dwunafto-γ-pyronu (dwubenzoksantonu).
13.00 Moszew J. Syntezy połączeń typu 2'-fenylo- 3', 4', 2, 3,-chinolinochinoliny.

15.15 Lampe W. i Leśkiewicz J. O produktach reakcji glukozy ze związkami o charakterze β-dwuketonowym.
15.30 Lampe W. i Macierewicz Z. Syntezy nitro i amino-pochodnych dwucynamoilometanu.
15.45 Trenknerówna M. Syntezy pewnych oksypochodnych dwucynamoilometanu.
16.00 Świderski J. Synteza czterocynamoiloetanu.
16.15 Chmielewska I. Badania nad barwnikiem czerwonej kapusty III.
16.30 Kamieński L., Słomińska E. i Chrzczonowicz S. Bornylowe pochodne ksylenów, pseudokumenu i mezytylenu.
16.45 Kamieński L. i Połoński J. Glikoheptoza i galaktoheptoza.
17.00 Kamieński L. Rozbudowa krochmalu za pomocą nasyconej w 140° pary wodnej.
17.15 Kamieński L. 1-Dwumetylo-amino-siedmiooctan maltozy.
17.30 Kamieński L. Działanie trójmetyloaminy na bromooctany cukrów.

## Sobota 2 lipca.

10.15 Małachowski R. O naturze chemicznej tlenocyjanku węgla.
10.30 Jankiewicz-Wąsowska J. Reakcje tlenocyjanku węgla z aminami.
10.45 Czornodola W. O ciężkim cyjanowodorze.
11.00 Jerzmanowska Z. O rozpadzie termicznym niektórych glukozydów.
11.15 Prebendowski S. O estrach i acetalach kwasu krokonowego.
11.30 Zacharewicz W. O działaniu dwutlenku selenu na p-menten i limonen.
11.45 Urbański T. i Cieślakówna I. O niejednorodności nitroskrobi.
12.00 Urbański T. i Gołofit J. O lepkości roztworów nitroskrobi.
12.15 Urbański T. i Gosiewski J. O nowej nitroaminie (Nitroguanylo-guanazol).
12.30 Hackel J. O pewnych własnościach trójmetylolometylo-metanu i jego trójazotanów.
12.45 Berg R. O specyficznym przebiegu alkilowania pierścienia benzenowego metodą Friedela i Craftsa w przypadku użycia $FeCl_3$ jako katalizatora.
13.00 Berg R. O szkodliwym działaniu katalizatora na jedno-alkilowane benzeny przy dalszym ich alkilowaniu metodą Friedela i Craftsa.

## Grupa B.

Opiekun: Prof. dr Mozołowski Włodzimierz.
Sekretarze: Mgr Połoński Józef, mgr Chrzczonowicz Stanisław

## Czwartek 30 czerwca.

9.00 Kuczyński H., Kuczyński L., Skudrzyk J. i Sucharda E. O sulfokwasach sulfonów aromatycznych
9.15 Kuczyński H. i Sucharda E. O kondensacji metyloketonów kwasami chlorowcowodorowymi.
9.30 Kuczyński H. i Sucharda E. O redukcji nitrozwiązków aromatycznych siarkowodorem w roztworze pirydynowym.
9.45 Sucharda E. i Troszkiewiczówna Cz. O nowej metodzie centygramowego oznaczania węgla i azotu w związkach organicznych.
10.00 Leśniański W. i Turska-Jaroszewiczowa H. W. Badania w dziedzinie barwników naftolowych (cz. II).
10.15 Leśniański W. i Turska-Jaroszewiczowa H. W. Bromowanie kwasu antrachinono-β-sulfaminowego.
10.30 Płażek E., Sorokowska A. i Tołopka D. Badania nad nitrowaniem pochodnych chlorowcowych pirydyny.
10.45 Płażek E. i Gajda T. O otrzymywaniu arsynokwasów pirydynowych podstawionych w położeniu 5.
11.00 Płażek E. Uwagi o podstawieniu pierścienia pirydynowego.
11.15 Rodewald Z. Doświadczenia nad rtęciowaniem pewnych pochodnych pirydyny.

## Piątek 1 lipca.

10.15 Achmatowicz O. i Dybowski Cz. Końcowe fazy odbudowy strychniny metodą Hofmanna.
10.30 Achmatowicz O. i Dybowski Cz. O odbudowie N-dwumetylo- des-dwuhydrobrucydyny.
10.45 Achmatowicz O. i Raciński B. Przyczynki do wyjaśnienia budowy womicyny.
11.00 Chrząszczewska A. Z badań w dziedzinie N-chlorowcoamin.
11.15 Bobrański B. O budowie dermatolu, airolu i związków pokrewnych.
11.30 Bobrański B. O działaniu chlorku sulfurylu na tlenek pirydyniowy.
11.45 Kocwa A. Dalsze syntezy pyrazolochinolin.

12.00 Kocwa A. i Wodelski S. Dalsze badania syntetyczne nad antipiryną i innymi pyrazolonami.
12.15 Hepner B., Kelner I. i Simonberg A. O flawinach i purpuroflawinach.
12.30 Hepner B. i Kelner I. O nowej metodzie syntezy pirymidyn i ksantyn.
12.45 Hepner B. i Simonberg A. Alkilopochodne cyklomalonylohydrazydu.
13.00 Hepner B. i Simonberg A. Nowa grupa szeregu dwuketopyrazolidynowego.

15.15 Kołaczkowska M., Przyłęcki St. i Giedroyć W. O dwu postaciach glikokolu.
15.30 Giedroyć W. O solach między $\alpha$-aminokwasami kwaśnymi i obojętnymi.
15.45 Wierzchowski P. Własności i skład aminokwasów frakcji kazeiny, otrzymanych przez łagodną hydrolizę kwasem solnym.
16.00 Suszko J. (badania Kachelskiego J. i Suszki J.) O przekształceniach kwasu izokamforowego.
16.15 Suszko J. (badania Suszki J. i Szeląga F.) O epimeryzacji alkaloidów kory chinowej.
16.30 Bażyński F. (badania Bażyńskiego F. i Suszki J.) Z doświadczeń nad warunkami izomeryzacji cynchoniny.
16.45 Ludwiczakówna R. (badania Ludwiczakówny R. i Suszki J.) O bromopochodnych alkaloidów kory chinowej i o próbach eliminowania z nich bromu.
17.00 Ludwiczakówna R. (badania Ludwiczakówny R. i Suszki J.) W poszukiwaniu „kupreidyny".
17.15 Ostrowski B. (badania Ostrowskiego B. i Suszki J.) Ze studiów nad syntezą niektórych pochodnych. 1, 2, 3-tiodwuazolu.
17.30 Wójciński L. (badania Suszki J. i Wójcińskiego L.) O halogenowych pochodnych perinaftindandionu

## SEKCJA III.

### Chemia Fizyczna.

### Grupa A.

Opiekun: Prof. dr Bekier Edward.
Sekretarze: Mgr Filipczyk Leon, mgr Piliczewski Józef.

#### Czwartek 30 czerwca.

9.00 Świętosławski W. O udoskonalonym przyrządzie W. Meyera do precyzyjnego oznaczania gęstości par cieczy.
9.15 Świętosławski W. i Pomorski J. Oznaczanie ciepła parowania substancji lotnych przy pomocy kalorymetru przepływowego.
9.30 Pleśniewicz St. i Manduk W. Potencjometryczna metoda pomiaru współczynnika dyfuzji.
9.45 Pleśniewicz St., Żyliński W. i Krzewski J. Konduktometryczna metoda pomiaru współczynnika dyfuzji.
10.00 Pleśniewicz St. i Kołakowski K. Uproszczony dyfuzjometr precyzyjny.
10.15 Zmaczyński A. O nadciśnieniach w ebuliometrach W. Świętosławskiego.
10.30 Bylewski T. Badania azeotropii i heteroazeotropii układu fenol-woda.
10.45 Łaźniewski M. O udoskonaleniu metody kalorymetrycznej opartej na badaniu przebiegu krzywych oziębiania lub ogrzewania ciała w termostacie.
11.00 Pomorski J. Badania efektów cieplnych procesów krzepnięcia cementów.
11.15 Ramotowski E. Precyzyjne pomiary objętości cząsteczkowych cieczy.

#### Piątek 1 lipca.

10.15 Czochralski J. Wykres rekrystalizacji wapnia.
10.30 Józefowicz E. Rozpuszczalność octanu strontu w mieszaninach alkoholo-wodnych.
10.45 Józefowicz E. Badania ebuliometryczne nad układem: kw. mrówkowy-woda.
11.00 Wojciechowski M. Pomiary współczynnika $\frac{dt}{dp}$ szeregu substancji ciekłych o wysokim stopniu czystości.
11.15 Wojciechowski M. Ebuliometryczne oznaczenie adsorpcji wody na platynie.
11.30 Wojciechowski M. Ebuliometryczne oznaczenie rozpuszczalności wody w benzenie.
11.45 Wojciechowski M. i Kiełkiewicz R. Oznaczanie stężeń azeotropowych przy pomocy piknometrów bliźniaczych.
12.00 Roliński J. i Gajewski Z. Realizacja międzynarodowej skali termometrycznej w zakresie temperatu $0—660^0$ C.
12.15 Leeg W. Napięcia powierzchniowe wodnych roztworów kwasu octowego.
12.30 Gajewski Z. i Leeg W. Zależność temperatury wrzenia roztworów stężonych od ciśnienia i koncentracji.
12.45 Blumenthal M. i Sotirowa Z. Dysocjacja termiczna węglanu cerawego.
13.00 Heller W. (wg pomiarów Brandówny P. J.) Szybkość rozpuszczania się miedzi w kwasie azotowym.

15.15 Kemula W. Mechanizm fotochemicznej przemiany węglowodorów nasyconych szeregu metanowego.
15.30 Kemula W. Mechanizm fotochemiczny polimeryzacji acetylenu.

15.45 Kemula W. Prądy graniczne w elektrolitach.
16.00 Kopniak Z. i Czórnodola J. Fotochemiczne przemiany niektórych węglowodorów szeregu nasyconego w obecności par rtęci.
16.15 Kałuski R. Fotochemiczne przemiany niektórych węglowodorów szeregu nasyconego.
16.30 Dunicz B. L. Mechanizm fotochemicznej przemiany acetylenu.
16.45 Węclewska M. Mechanizm ustalania się potencjału na rtęciowej elektrodzie kroplowej.
17.00 Mars E. Warunki użyteczności metody polarograficznej do analizy mosiądzu.
17.15 Birstein G. i Kronman J. Badania krioskopowe układów cieplnych: woda—cukier—tlenki wapniowców.
17.30 Birstein G. i Łobanow M. Stan cząsteczkowy arszeniku w warstwie zaadsorbowanej, na podstawie izotermy adsorpcji.

## Sobota 2 lipca.

10.15 Kamieński B. Potencjały dielektryczne.
10.30 Kamieński B. Zasada adsorpcji W. Gibbsa w świetle elektrostatyki.
10.45 Kamieński B. Wpływ dipoli na napięcie elektryczne i powierzchniowe.
11.00 Kamieński B. Elektrochemiczne i kapilarne własności roztworów.
11.15 Zapiór B. Napięcie dielektryczne i powierzchniowe pewnych nieelektrolitów organicznych.
11.30 Zapiór B. Własności powierzchniowe roztworów niektórych organicznych elektrolitów.
11.45 Marczewska H. Napięcia powierzchniowe roztworów wodnych.
12.00 Waksmundzki A. Stała dysocjacji niektórych aromatycznych zasad a ich własności elektrokapilarne.
12.15 Waksmundzki A. Wpływ konstytucji i wielkości drobiny na własności powierzchniowe.
12.30 Waksmundzki A. Pomiary napięcia powierzchniowego rozworów niektórych związków heterocyklicznych.
12.45 Chromy L. Napięcia powierzchniowe i dielektryczne organicznych kwasów alifatycznych.
13.00 Chromy L. Własności kapilarne niektórych kwasów organicznych.

## Grupa B.

## Czwartek 30 czerwca.

Opiekun: Doc. dr Basiński Antoni
Sekretarz: Mgr Hermanowicz Witold

9.00 Hłasko M. i Salit-Goldbergowa A. (ref. Salit-Goldbergowa A.) O przewodnictwie elektrolitycznym soli jedno- i wielowartościowych.
9.15 Hłasko M. Wzór Debye'a-Hückla-Onsagera w świetle badań doświadczalnych.
9.30 Hłasko M. i Salit-Goldbergowa A. (ref. Hłasko M.) O przewodnictwie trudno rozpuszczalnych wodorotlenków.
9.45 Hłasko M. O przewodnictwie bardzo rozcieńczonych roztworów słabych elektrolitów.
10.00 Hłasko M. O przewodnictwie silnych elektrolitów w rozczynnikach o bardzo małej stałej dielektrycznej.
10.15 Hłasko M. O pewnych regularnościach w dziedzinie przewodnictw roztworów wodnych i niewodnych.
10.30 Filipczyk L. Energia aktywacji i szybkości reakcji $CH_2BrCOO^- + S_2O_3 = CH_2S_2O_3COO^{--} + Br$ przebiegającej w wodzie oraz w mieszaninie: 1/wody i alkoholu metylowego, 2/wody i gliceryny.
10.45 Basiński A. Koagulacja hydrozolu jodku srebra w świetle teorii Ostwalda.

## Piątek 1 lipca.

10.15 Jabłczyński K. Przejście cieczy w parę i odwrotnie.
10.30 Jabłczyński K. i Śliwiński W. Rozpuszczanie się siarki w wodzianie sodowym.
10.45 Jabłczyńska-Jędrzejewska H. i współpracownicy. Zatruwanie się elektrody wodorowej w alkalicznych i kwaśnych rozczynnikach.
11.00 Jabłczyński K. i Jabłczyńska-Jędrzejewska H. Promieniowanie reakcji między wodorem i tlenem.
11.15 Zawadzki J. O procesach elementarnych w reakcjach złożonych typu:

$$A_{st} = B_{st} + C_{gaz}.$$

11.30 Zawadzki J. Kinetyka reakcji typu:

$$A_{st} = B_{st} + C_{gaz}.$$

11.45 Szamborska W. i Żeromski S. Przyczynki do poznania mechanizmu rozkładu termicznego węglanów.
12.00 Barański W. (ref. Żeromski S.) O reakcjach $N_2O$ na kontakcie platynowym.
12.15 Urbański T., Karpowicz A. i Kołodziejczyk S. Widmo Ramana mieszanin alkoholo-eterowych.
12.30 Urbański T. i Soroka A. O cieple tworzenia się dwu odmian barwnych pikrynianu amonu.
12.45 Tucholski T. O łączeniu się wodoru z tlenem na palladzie (III).
13.00 Tucholski T. O rozkładzie pikrynianów w niskich ciśnieniach.

15.15 Dorabialska A. O możliwej promieniotwórczości arsenu, antymonu i bizmutu.
15.30 Dorabialska A. i Turska E. Badania fotograficzne w dziedzinie słabych promieniowań.

15.45 Dorabialska A. i Masłowski E. Zastosowanie metody Millikana do badania słabych promieniowań.
16.00 Turska E. Badania termochemiczne nad korozją żelaza w kwasie solnym.
16.15 Michalewicz C. Badania refraktometryczne nad układem $C_6H_6$, $C_6H_{12}$, $CCl_4$.
16.30 Hrynakowski K. Izomorfia chlorków pierwiastków IV grupy, na podstawie zachowania się w układach ciekło-stałych ($CCl_4$, $TiCl_4$, $SiCl_4$, $SnCl_4$).
16.45 Kalinowski K. Własności dielektryczne niektórych balsamów.
17.00 Spychalski R. Dokładność ultramikroskopowego oznaczania wielkości cząsteczek koloidowych ze szczególnym uwzględnieniem koloidowego srebra.
17.15 Nowatke W. Oznaczenie wielkości cząsteczki ze stałej dializy.

## SEKCJA IV.

### Chemia Przemysłowa.

### Grupa A.

Opiekun: Prof. inż. Kraszewski Witold.
Sekretarz: Mgr Wojtkiewicz Wincenty.

### Czwartek 30 czerwca.

9.00 Kuczyński T. i Żaba J. Wieloskładnikowe katalizatory wanadynowe dla kwasu siarkowego.
9.15 Brzyski W. i Kuczyński T. Sposoby oczyszczania ługów powarnikowych przy fabrykacji celulozy.
9.30 Kuczyński T. i Turkiewicz E. (częściowo na podstawie doświadczeń Michalescula St). Chemiabsorpcja amoniaku i chlorowodoru.
9.45 Gletkier J. i Gajewski W. Przyczynek do poznania kinetyki reakcji: $2\,CO = CO_2 + C$.
10.00 Majewski C. (ref. Żeromski S). Próby utleniania metanu na aldehyd mrówkowy w obecności tlenków azotu.
10.15 Bretsznajder S. Otrzymywanie tlenku glinu z siarczanu glinowego.
10.30 Flaszyński J. O redukcji $SO_2$ za pomocą metanu.
10.45 Grecki W. Próba flotacji fosforytów i siarki.
11.00 Budrewicz Ż. Problem fosforowy w Polsce i jego rozwiązanie surowcami krajowymi.
11.15 Lipczyński S. Wzbogacanie fosforytów niezwiskich.

### Piątek 1 lipca.

10.15 Kling K. O mieszankach spirytusowo-gazolowych, jako paliwie zastępczym.
10.30 Längauer D. Przeróbka chemiczna soli twardej kainitowo-langbeinitowej.
10.45 Lemańczyk K. O fosforanach stosowanych w technice.
11.00 Mnich E. O oznaczaniu Cu, Pb, Cd i Fe za pomocą polarografu w niektórych technicznie ważnych stopach.
11.15 Śmiałowski M. Przyczynek do znajomości mechanizmu międzykrystalicznej korozji stali w roztworach azotanu amonowego.
11.30 Lach A. Charakterystyka zakładów przemysłowych z punktu widzenia obrony przeciwlotniczej.
11.45 Lach A. Akcja bezpieczeństwa pracy i obrona przeciwlotnicza.
12.00 Chorążyna-Starczewska H. i Hołowiecki K. Z badań nad własnościami chłonnymi bentonitów krajowych.
12.15 Jaroszyńska M. i Kolano H. Ziemie odbarwiające w Polsce.
12.30 Kirkor T. Charakterystyka wód wgłębnych na terenie m. st. Warszawy i okolicy.

15.15 Świętosławski W. i Gąsiorowski S. Piec komorowy koksowniczy o ogrzewaniu bezprzeponowym.
15.30 Świętosławski W. i Rosiński S. Badania nad otrzymywaniem półkoksu z węgli niespiekających i jego zastosowanie do procesów wielkopiecowych.
15.45 Hantke G. O zmianach zachodzących w węglach kamiennych przechowywanych na powietrzu i pod wodą.
16.00 Więcławek B. Skład i metody przeróbki smoły otrzymywanej w piecach bezprzeponowych.
16.15 Chorąży M. Z badań nad wpływem węgli utlenionych i półkoksu z tych węgli na własności koksu górnośląskiego.
16.15 Hołowiecki K. Węgiel aktywny z surowców formowanych.
16.30 Karaffa-Korbutt W. Nowy techniczny sposób oznaczania aktywności węgla.
16.45 Kowalewski S. Wyodrębnienie techniczne czystego etylenu z mieszaniny jego z metanem i wodorem metodą rozpuszczalników.
17.00 Bąkowski S. i Treszczanowicz E. Azeotropowa metoda odwadniania spirytusu za pomocą chlorku metylenu.
17.15 Treszczanowicz E. i Bąkowski S. Otrzymywanie chlorku metylenu przez chlorowanie metanu i chlorku metylu.

Sobota 2 lipca.

10.15 Dominik W. O destylacji drewna wobec oleju mineralnego.
10.30 Bartkiewiczówna J. Charakterystyka drewna polskiego buka z punktu widzenia jego przydatności w przemyśle chemicznym.
10.45 Wiertelak J. i Chalicki K. Oznaczenie pentozanów w drewnie metodą wagową.
11.00 Wiertelak J. i Dzierzgowski M. Wpływ czasu i temperatury na oznaczanie ligniny metodą kwasu siarkowego.
11.15 Wiertelak J. Oznaczenie zawartości wilgoci w materiałach drzewnych.
11.30 Nowakowski A. O niejednorodności celuloz różnego pochodzenia.
11.45 Podgórska J. Miody polskie pod względem chemicznym.
12.00 Cieplińska H. i Leyko Z. Wpływ czynnika mikrobiologicznego na fizyko-chemiczne własności mleka. (cz. V).
12.15 Leyko Z. i Siedlecka J. Barwne związki waniliny z siarczanem hydrazyny.
12.30 Leyko Z. i Tupalska M. Chemiczne, morfologiczne i mikroskopowe badanie herbaty (cz. II).
12.45 Wierzchowski Z. O nowych metodach oznaczania alkaloidów w łubinach.
13.00 Duczko K. Z badań nad olejem z kiełków pszennych.

Grupa B.

Opiekun: Prof. inż. Karaffa-Korbutt Władysław.
Sekretarz: Jankowski Antoni.

Sobota 2 lipca.

10.15 Rabek T. I. O roztworach kauczuku naturalnego.
10.30 Rabek T. I. Kauczuk jako surowiec chemiczny.
10.45 Rumiński B. Kauczuk roślinny i próby jego otrzymywania w Polsce.
11.00 Grochowski M. Nowoczesne badania materiałów plastycznych.
11.15 Grochowski M. Klasyfikacja materiałów plastycznych.
11.30 Domański T. i Dziaczkowski S. O szelaku syntetycznym.
11.45 Domański T. i Gryczyński B. Środki pieniące z żywic syntetycznych.
12.00 Domański T. i Gryczyński B. Środki syntetyczne używane w garbarstwie.

---

# O niejednorodności różnych gatunków celulozy.*)

Sur la hétérogénéité de différentes espèces de la cellulose.

H. LACHS, J. KRONMAN i J. WAJS.

Zakład Chemii Nieorganicznej i Fizycznej Wolnej Wszechnicy Polskiej

Warszawa

Nadeszło 5 stycznia 1938

## CZĘŚĆ I. SUROWCE.

Celuloza nie jest na ogół produktem jednorodnym pod względem wielkości cząstek. Dotyczy to zarówno celulozy technicznej jak i naturalnej, choć stan faktyczny nie został jeszcze dostatecznie wyświetlony, mimo że prace z ostatnich lat przynoszą duży postęp w tej dziedzinie[1]).

Celem pracy niniejszej była próba zorientowania się, w jakim stopniu jednorodne są poszczególne gatunki celulozy i jakie różnice pod tym względem występują między nimi.

Dla umożliwienia rozfrakcjonowania należało przeprowadzić celulozę w pochodną rozpuszczalną. W tym celu celulozę acetylowano w sposób możliwie ,,konserwatywny'', t.zn. unikając w miarę możności degradacji[2]) materiału wyjściowego. Przyjęliśmy, że w stosowanych warunkach doświadczenia nie zmienia się całokształt stosunków wielkości cząstek, co zostało rzeczywiście potwierdzone w późniejszych doświadczeniach.

Jako miarę wielkości cząstek poszczególnych frakcyj przyjęto lepkość ich roztworów. Metoda Staudingera obliczania ciężaru cząsteczkowego na podstawie lepkości jest

---

*) Początek tej pracy ukazał się w Kolloid-Z. **79**. 91 (1937).

[1]) Por. np. wykonaną w laboratorium Staudingera pracę G. V. Schulza, Z. physik. Chem. (B), **32**, 27, (1936).

[2]) Termin ten, zapożyczony z angielskiego, stosujemy w znaczeniu niemieckiego ,,Abbau'' zamiast spotykanego często w polskich pracach terminu ,,odbudowa'' ze względu na zupełnie inne znaczenie potoczne tego słowa.

wprawdzie kwestionowana przez różnych badaczy i nie można jej obecnie uważać za zupełnie pewną, nie ulega jednak wątpliwości, że istnieje ścisły związek między ciężarem cząsteczkowym a lepkością odpowiednich roztworów, tak że lepkość może być uważana, przynajmniej w przybliżeniu, za miarę ciężaru cząsteczkowego. Dotyczy to zwłaszcza przypadków, w których—jak w pracy niniejszej—pomiary mają na celu osiągnięcie wyników względnych, porównawczych, a nie absolutnych wartości ciężarów cząsteczkowych. Pomiary prowadzono zawsze w jednakowych warunkach i stosowano roztwory o różnych stężeniach.

Badaniom poddano celulozy drzewne różnego pochodzenia, służące do produkcji jedwabiu sztucznego. Różne gatunki oznaczyliśmy literami $A_1$, $A_2$, $B$, $C$, i $D$. Celulozy $A_1$ i $A_2$ pochodziły z dwóch różnych partyj tej samej marki. Dla porównania zbadano poza tym linters bielony jako surowiec bardziej zbliżony do celulozy naturalnej.

### Preparatyka acetylocelulozy.

Acetylowano celulozę metodą O s t a, t. j. bezwodnikiem kwasu octowego w obecności chlorku cynku jako katalizatora. Jedyną ważniejszą modyfikację stanowiło poddanie celulozy—zgodnie z propozycją dra A. B o r y ń c a[3])— merceryzacji przed acetylowaniem, co znacznie przyśpiesza reakcję[4]). Ilości odczynników zostały poza tym trzykrotnie zwiększone w porównaniu z przepisem O s t a, aby ułatwić rozcieńczenie, względnie peptyzację dość sztywnego gelu, powstającego przy acetylowaniu.

Dokładny sposób postępowania był następujący: 10 g utartej na tarniku (raszpli) celulozy zalewano bez dostępu tlenu (w atmosferze azotu) 150 cm³ roztworu wodorotlenku. sodu (około 18%) i pozostawiano na dwie godziny w temperaturze pokojowej. Następnie ług silnie rozcieńczano przez otworzenie naczynia pod wodą, alkaliceluloze odsączano na lejku Büchnera, odciskano i płukano wodą prawie do zaniku reakcji alkalicznej. Dla usunięcia wody czterokrotnie przemywano wilgotną regenerowaną celulozę kwasem octowym lodowatym i następnie wyciskano. Tak przygotowaną celulozę zalewano roztworem 40 g chlorku cynku w 120 g lodowatego kwasu octowego i dokładnie mieszano. Temperatura wzrastała przy tym zazwyczaj od 18⁰ do 20⁰—20,5⁰. Następnie dodawano 120 g bezwodnika kwasu octowego, po czym rozpoczynała się dość szybka reakcja. Temperatura podnosiła się w ciągu 3—5 minut do 30—36⁰ [5]). Mieszaninę ogrzewano na łaźni wodnej, w ciągu dwu godzin do 40⁰. Po 15—20 min. produkt peptyzował się na mętną, rzadką zawiesinę, która stopniowo stawała się gęstsza i co raz bardziej przezroczysta. Po upływie następnych 1,5 godz. produkt reakcji był sztywnym, nieco elastycznym i prawie przejrzystym gelem. Acetylowanie było w tym czasie praktycznie zakończone, jak wynikało z zawartości grup acetylowych. Mimo to z acetylocelulozy, wytrąconej wodą po dwu godzinach acetylowania, rozpuszczało się w chloroformie tylko ok. 50%. Z tego powodu pozostawiano produkt reakcji w temperaturze pokojowej jeszcze przez 20 godzin, w celu zmniejszenia zawartości cząstek nierozpuszczalnych.

Po upływie tego czasu otrzymany gel rozcieńczano do 1000 cm³ lodowatym kwasem octowym i dodawano równą objętość acetonu, silnie wstrząsając. Nie wszystko przechodziło przy tym do roztworu; pozostawała pewna, zależnie od użytego surowca większa lub mniejsza, ilość nie speptyzowanego gelu w postaci drobnej zawiesiny. Dla oddzielenia tego gelu, nazwanego przez nas frakcją „zerową", roztwór centryfugowano. Oddzielony gel płukano trzykrotnie kwasem octowym, a następnie wodą. Pierwsze 100 cm³ przepłuczu oraz 100 cm³ acetonu dodawano do głównej ilości roztworu, uzupełniając ponadto straty acetonu powstałe przez parowanie podczas wirowania (około 200 cm³).

Z części roztworu (300 cm³) wytrącano wszystką acetylocelulozę przez zadanie równą objętością wody; produkt ten (niefrakcjonowaną acetylocelulozę) oznaczano nazwą „całość". Resztę roztworu frakcjonowano przez dodawanie mniejszych ilości wody.

### Frakcjonowanie.

Próbowaliśmy początkowo wytrącać frakcje acetylocelulozy z roztworu chloroformowego. Jednak alkohol etylowy, toluen i inne ciecze nie wytrącały osadu, lecz powodowały koagulację całego roztworu na mniej lub więcej gęsty gel, wobec czego wyodrębnienie frakcyj okazało się niemożliwe. Próby frakcjonowania produktu wodą z roztworu w lodowatym kwasie octowym również nie dały wyników.

Najlepsze wyniki uzyskaliśmy przez wytrącanie acetylocelulozy wodą z roztworu w mieszaninie kwasu octowego i acetonu (1 : 1). Wydzielenie i ponowne rozpuszcze-

---

[3]) Nie ogloszone. Por. poza tym np. O. F a u s t i V. H o t t e n r o t h, pat. ang. 301088 i 317046, wzgl. O. F a u s t w *Kolloidchemische Technologie* Lieseganga, Drezno i Lipsk, 1932, str. 185; G. C e n t o l a, Gazz. chim. ital. **65**, 1021, (1935).

[4]) Merceryzacja usuwa ponadto hemicelulozy, tak że dalsze badania są prowadzone nad czystą α-celulozą.

[5]) Przy stosowaniu mniejszych ilości odczynników układ ma mniejszą pojemność cieplną i przyrost temperatury jest znacznie większy.

nie acetylocelulozy okazało się zbyteczne; do frakcjonowania stosowano bezpośrednio wspomniany wyżej roztwór produktu reakcji.

Otrzymywano na ogół cztery frakcje. Dążyliśmy do stosowania przy wytrącaniu takich ilości wody, aby trzy pierwsze frakcje były w przybliżeniu równe, zaś czwarta możliwie jak najmniejsza; różnice lepkości między frakcjami występowały wtedy najjaskrawiej.

Acetyloceluloza wytrącała się przy dodaniu wody w postaci małych, równomiernie zawieszonych w roztworze kłaczków silnie napęczniałego gelu o dużej objętości, nie dającego się odsączyć. Wobec tego dla oddzielenia osadu poddawaliśmy roztwór wirowaniu; gel zbijał się wtedy i dawał się oddzielić przez sączenie. Łatwość odwirowania i odsączania zależała w dużej mierze od gatunku celulozy i od jakości frakcji. Czas potrzebny na wykonanie tych czynności wahał się od 20 minut do 3 godzin.

Koagulacja osadu zachodziła dość powoli. Odwirowanie I frakcji rozpoczynaliśmy po dwóch godzinach od chwili dodania wody, gdyż w przeciwnym razie w przesączu zachodziła dalsza koagulacja. Przy wytrącaniu następnych frakcyj koagulacja dobiegała końca na ogół po upływie jednej godziny.

Wstępne próby wykazały, że ilość wytrąconej acetylocelulozy zależy w charakterystyczny sposób od ilości dodanej wody. Gdy do równych objętości roztworu (po 300 cm³ dodawaliśmy co raz większe ilości wody, okazało się, że małe ilości—do 40 cm³—wcale nie wytrącały osadu; większe ilości wody wytrącały niewiele acetylocelulozy, aż do pewnej zawartości wody w roztworze, w pobliżu której niewielkie zmiany dodanej ilości wody powodowały duże różnice w ilości wytrąconej acetylocelulozy (od 60 do 85 cm³ wody na 300 cm³ roztworu); dla wytrącenia reszty acetylocelulozy znowu potrzebne były większe ilości wody.

Na podstawie tych i innych prób wstępnych ustaliliśmy następujący sposób postępowania: Do uwolnionego od frakcji „zerowej" roztworu produktu acetylowania w kwasie octowym i acetonie (1800—1900 cm³), dolewaliśmy małymi ilościami około 400 cm³ wody w temperaturze 18⁰. Każdy dodatek wody powodował wytrącanie się śluzowatego osadu, który peptyzował się przy silnym wstrząsaniu. Po dodaniu całych 400 cm³ wody roztwór był nieco mętny, lecz wyraźny osad powstawał dopiero po dłuższym czasie. Pozostawialiśmy więc roztwór na dwie godziny dla całkowitej koagulacji, po czym osad (I frakcję) oddzielaliśmy przez wirowanie i sączenie przez rzadką tkaninę. Dla usunięcia roztworu zawartego w osadzie przemywaliśmy go acetonem, następnie wodą aż do zaniku reakcji kwaśnej. Wysuszony na powietrzu osad proszkowaliśmy i suszyliśmy w piecyku elektrycznym w 100⁰ do stałego ciężaru.

Do przesączu po I frakcji dodawaliśmy wstrząsając 40 cm³ wody, znowu małymi ilościami. Po godzinie oddzielaliśmy drugą frakcję, z którą postępowaliśmy w ten sam sposób jak z pierwszą.

Trzecią frakcję otrzymywaliśmy zazwyczaj przez dodanie 400 cm³ wody do przesączu po drugiej frakcji, zaś czwartą przez zalanie nadmiarem wody.

Mimo ścisłego zachowania warunków postępowania, nie udało się nam dokładnie reprodukować wydajności poszczególnych frakcyj. Ilości wody użytej do wytrącania były w wielu przypadkach zmieniane dla uzyskania korzystniejszego stosunku wydajności poszczególnych frakcyj.

### Oznaczenie zawartości grup acetylowych.

W kilku wypadkach (celuloza $A_1$ i $C$) zbadaliśmy zawartość grup acetylowych, aby przekonać się czy poszczególne frakcje różnią się pod względem chemicznym. Zmydlenie prowadziliśmy według Knoevenagela[6]) w roztworze alkalicznym, miareczkując następnie nadmiar użytego ługu. Dla przyśpieszenia dyfuzji ogrzewaliśmy roztwór pod koniec miareczkowania. Wyniki reprodukowały się z dokładnością $\pm 1\%$.

Jak wynika z zamieszczonej tablicy, poszczególne frakcje nie wykazały różnicy pod względem zawartości grup acetylowych, zgodnie z wynikami, ogłoszonymi przez innych badaczy[7]). Zawartość grup acetylowych odpowiada trójacetylocelulozie.

Tablica 1 zawiera ilości ługu zużyte na 1 g substancji. Ilość obliczona stechiometrycznie wynosi 10,42 cm³ 1 *n* $NaOH$ na 1 g acetylocelulozy.

TABLICA 1.

**Zawartość grup acetylowych w cm³ 1 *n* ługu na gram substancji.**

| Frakcja | Acetyloceluloza z celulozy $C$ | Acetyloceluloza z celulozy $A_1$ |
|---|---|---|
| „Zerowa" | 10,34 | 10,48 |
| I | 10,41 | 10,45 |
| II | 10,35 | 10,40 |
| III | 10,45 | 10,36 |
| „całość" | 10,51 | 10,41 |

[6]) E. Knoevenagel i K. König, Z. ang. Chem. **27**, 507, (1914).

[7]) Np.: H. J. Rocha, Kolloidchem. Beihefte, **30**, 4, (1930); R. O. Herzog i A. Deripasko, Cellulosechem. **13**, 25, (1932); R. Obogi i E. Broda, Kolloid—Z. **69**, 172, (1931); W. Herz, dysertacja, Berlin 1934.

Nie mogliśmy oznaczyć z wartości grup acetylowych frakcji IV ze względu na zbyt małą ilość rozporządzalnego materiału.

Pomiary lepkości.
Metodyka.

Pomiary lepkości prowadzono w wiskozymetrze Ostwalda w $20^0 \pm 0,02^0$. Długość kapilary wiskozymetru wynosiła 19 cm, średnica jej około 0,5 mm. Czas przepływu wody—107,65 sek.

Przyrząd wycechowaliśmy metodą Kruyta, de Jonga i Lensa[8]), wyznaczając najmniejszy czas przepływu, przy którym stosuje się jeszcze prawo Hagen-Poiseuille'a. Użyliśmy w tym celu nie mieszaniny gliceryny z wodą (Kruyt), lecz wody czystej, gdyż jej czas przepływu jest tego samego rzędu wielkości co czas przepływu badanych przez nas roztworów. Mierzyliśmy czasy przepływu pod różnymi (dodatnimi i ujemnymi) ciśnieniami dodatkowymi. Całkowite ciśnienie pod którym przepływa woda ($P=h\pm p$) jest w zakresie stosowalności prawa Hagen-Poiseuille'a odwrotnie proporcjonalne do czasów przepływu: $(h\pm p_1)t_1=(h\pm p_2)t_2=(h\pm p_3)t_3$, gdzie $h$ oznacza średnie ciśnienie hydrostatyczne wody w wiskozymetrze, $\pm p$—stosowane nad- lub podciśnienie, $t$—czas przepływu. Ze stałości obliczonej z tych równań wartości $h$ można ocenić, czy prawo Hagen-Poiseuille'a stosuje się do wiskozymetru w odnośnych warunkach. Wartość $h$ została obliczona przez porównanie odpowiednich czasów przepływu z czasem przepływu bez ciśnienia dodatkowego.

TABLICA 2.

**Kalibrowanie wiskozymetru.**

| Ciśnienie dodatkowe $p$ mm $H_2O$ | Czas przepływu $t$ w sek. | Średnie ciśnienie hydrostatyczne $h$ mm $H_2O$ |
|---|---|---|
| 478,0 | 36,4 | 244,2 |
| 337,9 | 44,9 | 241,7 |
| 195.0 | 59,33 | 239,5 |
| 95,2 | 76,95 | 238,6 |
| 0 | 107,65 | — |
| — 63,3 | 146,7 | 237,8 |
| —106,5 | 195,0 | 237,8 |

Z wartości $h$ wynika, że gdy czas przepływu jest większy, niż 107 sek. prawo Poiseuille'a stosuje się do wiskozymetru. Według Grüneisena[9]) ta wartość graniczna nie zależy od lepkości cieczy badanej.

[8]) H. G. Bungenberg de Jong, H. R. Kruyt i J. Lens, Kolloidchem. Beihefte **30**, 4, (1930).

[9]) Cytowane z pracy de Jonga, Kruyta i Lensa, loc. cit.

„Stała wiskozymetru", t. zn. czas, w ciągu którego przepłynęłaby woda pod ciśnieniem ogólnym 1 mm, wynosiłby 107,65 . . 237,8=25600 sek. Wobec tego lepkość względem wody dla cieczy o czasie przepływu $t$ pod ciśnieniem ogólnym $p$ wynosi

$$\eta = \frac{p \cdot t}{25600}$$

Wyznaczony ciężar właściwy użytego chloroformu wynosił $d_{20}^{20} = 1,4800$. Średnie ciśnienie hydrostatyczne chloroformu w wiskozymetrze wynosi $H=h \,.\, d=237,8 \,.\, 1,480= =351,9$ mm słupa wody.

Wyniki pomiarów lepkości chloroformu pod zmiennym ciśnieniem są podane w tablicy 3.

TABLICA 3.

**Lepkość chloroformu.**

| Ciśnienie dodatkowe $p$ mm $H_2O$ | Ciśnienie całkowite $P=H+p$ mm $H_2O$ | Czas przepływu $t$ sek | Lepkość wzgl. wody $\eta$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 351,9 | 42,85 | 0,5889 |
| —187,2 | 164,7 | 87,4 | 0,5622 |
| —220,0 | 131,9 | 107,4 | 0,5586 |
| —260,4 | 91,3 | 156,3 | 0,5575 |

Przy uwzględnieniu ostatnich dwu wyników lepkość chloroformu wynosi średnio $0,5580\pm0,1\%$. Z trzech ostatnich pomiarów (pierwszy należy stanowczo odrzucić ze względu na zbyt krótki czas przepływu) wynika średnia wartość $0,5595\pm0,5\%$. Względna lepkość chloroformu obliczona z wartości bezwzględnych dla chloroformu i wody[10]) wynosi 0,5636. Zgodność należy uważać za wystarczającą, jeśli wziąć pod uwagę, że chloroform użyty przez nas nie był specjalnie czyszczony i że dane w literaturze wykazują również pewne rozbieżności.

Dla obliczenia lepkości właściwej roztworów acetylocelulozy przyjęliśmy dla chloroformu wartość $\eta=0,5580$.

Pomiary

Pomiary lepkości przeprowadziliśmy dla roztworów o stężeniu 0,25 g acetylocelulozy w 100 cm³ chloroformu. Roztwory pierwszych frakcyj i „całości" zawierały zawsze zawiesinę nierozpuszczalnego w chloroformie gelu, prawdopodobnie resztek niezupełnie oddzielonej frakcji „zerowej". Ilości gelu były wprawdzie tak niewielkie, że nie mogły praktycznie wpłynąć na stężenie roztworu, należało je jednak oddzielić, aby kłaczki gelu nie hamowały przepływu w wiskozymetrze.

[10]) Z tablic Landolta-Bernsteina-Rotha.

Dlatego przed pomiarem sączyliśmy roztwory przez batyst.

Czasy przepływu $t$ mierzono bez dodatkowych ciśnień. Ciężar właściwy roztworu prawie nie różnił się od ciężaru właściwego czystego chloroformu i wynosił 1,4794 ($d_{20}^{20}$) Obliczone ciśnienie hydrostatyczne, pod którym przepływał roztwór, wynosiło więc 1,4794 . 237,8=351,8 mm słupa wody.

Wyniki uzyskane, dotyczące wydajności poszczególnych frakcyj oraz lepkości roztworów o stężeniu 0,25 g na 100 cm³ rozpuszczalnika, podane są w tablicach 4—10. Ostatnia kolumna tych tablic zawiera wartości lepkości właściwej $\eta_{wł}$, t. j. lepkości względem czystego chloroformu $\eta_{wzgl.}$, zmniejszonej o jedność: $\eta_{wł.} = \eta_{wzgl.} - 1$.

TABLICA 4.

**Lepkość roztworów acetylocelulozy z celulozy *C*[11])**

| Frakcje | Wydajność w g. | *t* sek. | η wł. |
|---|---|---|---|
| **Próba I.** | | | |
| 0 | 1,38 | — | — |
| „całość" | — | 85,1 | 1,096 |
| I | 1,83 | 87,1 | 1,145 |
| II | 4,78 | 93,7 | 1,308 |
| III | 2,16 | 74,7 | 0,840 |
| **Próba II.** | | | |
| 0 | 1,03 | — | — |
| „całość" | — | 83,15 | 1,048 |
| I | 1,57 | 81,8 | 1,016 |
| II | 2,38 | 95,3 | 1,347 |
| III | 3,79 | 75,6 | 0,905 |

TABLICA 5.

**Lepkość roztworów acetylocelulozy z celulozy $A_1$.**

| Frakcja | Wydajność w g. | *t* sek. | η wł. |
|---|---|---|---|
| **Próba I.** | | | |
| 0 | 1,70 | — | — |
| „całość" | — | 89,4 | 1,202 |
| I | 2,56 | 88,4 | 1,177 |
| II | 2,84 | 96,8 | 1,385 |
| III | 2,16 | 84,5 | 1,082 |
| IV | 0,95 | 76,6 | 0,887 |
| **Próba II.** | | | |
| 0 | 1,17 | — | — |
| „całość" | — | 85,6 | 1,109 |
| I | 1,71 | 81,0 | 0,996 |
| II | 2,73 | 95,35 | 1,349 |
| III | 3,40 | 81,1 | 0,998 |
| IV | 0,15 | 71,8 | 0,769 |

[11]) Przy badaniu tego surowca otrzymano tylko 3 frakcje.

TABLICA 6.

**Lepkość roztworów acetylocelulozy z celulozy $A_2$.**

| Frakcje | Wydajność w g. | *t* sek. | η wł. |
|---|---|---|---|
| 0 | 1,81 | — | — |
| „całość" | — | 90,6 | 1,231 |
| I | 1,81 | 92,55 | 1,279 |
| II | 2,35 | 100,7 | 1,479 |
| III | 3,34 | 86,85 | 1,139 |
| IV | 0,096 | 73,00 | 1,798 |

TABLICA 7.

**Lepkość roztworów acetylocelulozy z celulozy *B*.**

| Frakcja | Wydajność w g. | *t* sek. | η wł. |
|---|---|---|---|
| **Próba I.** | | | |
| 0 | 0,35 | — | — |
| „całość" | — | 91,55 | 1,255 |
| I | 3,41 | 97,3 | 1,395 |
| II | 3,70 | 99,35 | 1,446 |
| III | 0,14 | 90,5 | 1,229 |
| IV | 1,48 | 81,75 | 1,014 |
| **Próba II.**[12]) | | | |
| 0 | 0,54 | — | — |
| „całość" | — | 93,25 | 1,297 |
| I | 0,46 | 84,15 | 1,073 |
| IIa | 2,92 | 100,9 | 1,485 |
| IIb | 1,19 | 100,4 | 1,473 |
| III | 1,66 | 87,25 | 1,149 |
| IV | 0,47 | 79,05 | 0,943 |

TABLICA 8.

**Lepkość roztworów acetylocelulozy z celulozy *D*.**

| Frakcja | Wydajność w g. | *t* sek. | η wł. |
|---|---|---|---|
| 0 | 0,21 | — | — |
| „całość" | — | 93,3 | 1,299 |
| I | 1,77 | 94,95 | 1,339 |
| II | 4,88 | 102,6 | 1,527 |
| III | 1,64 | 85,55 | 1,108 |
| IV | 0,38 | 79,5 | 0,958 |

TABLICA 9.

**Lopkość roztworów acetylocelulozy z lintersu.**

| Frakcja | Wydajność w g. | *t* sek. | η wł. |
|---|---|---|---|
| **Próba I.** | | | |
| 0 | 0,30 | — | — |
| „całość" | — | 111,3 | 1,741 |
| I | 0,37 | 108,8 | 1,680 |
| II | 5,48 | 113,2 | 1,788 |
| III | 3,38 | 110,5 | 1,722 |
| IV | 0,14 | 105,8 | 1,606 |
| **Próba II**[12]) | | | |
| 0 | 0,21 | — | — |
| „całość" | — | 109,6 | 1,700 |
| I | 0,67 | 108,5 | 1,673 |
| IIa | 2,32 | 116,0 | 1,858 |
| IIb | 1,50 | 115,1 | 1,835 |
| III | 1,93 | 107,5 | 1,648 |
| IV | z e p s u t a | | |

Acetylocelulozę, otrzymaną z celulozy *C* rozfrakcjonowano ponadto na większą liczbę frakcyj przez zmniejszenie ilości wody, dodawanych dla wytrącania poszczególnych frakcyj. Wyniki uzyskane podaje tablica 10, w której druga kolumna zawiera ilości wody użyte dla wytrącenia poszczególnych frakcyj z całego roztworu (początkowo, jak zwykle, ponad 1700 cm³, zaś pod koniec frakcjonowania skutkiem nieuniknionych strat ok. 750 cm³).

TABLICA 10.

**Lepkość roztworów acetylocelulozy z celulozy *C*.**

(Zwiększona liczba frakcyj)[12])

| Frakcja | Ilość wody dodanej w cm³ | Wydajność w g. | t sek. | $\eta$ wł. |
|---|---|---|---|---|
| „całość" | — | — | 86,55 | 1,132 |
| I | 310 | 0,24 | 86,4 | 1,128 |
| IIa | 55 | 0,33 | 96,55 | 1,378 |
| IIb | — | 1,53 | 98,75 | 1,432 |
| III | 20 | 0,93 | 94,5 | 1,328 |
| IV | 15 | 0,30 | 88,7 | 1,185 |
| V | 15 | 0,57 | 83,3 | 1,051 |
| VI | 30 | 0,17 | 74,4 | 0,832 |
| VII | 200[13]) | 0,12 | 51,85[14]) | 0,277 |

Na temat reprodukowania wyników da się zauważyć, że zgodność czasów przepływu (najczęściej wynoszących 75—115 sek.) oznaczanych wielokrotnie dla tych samych roztworów nie pozostawia nic do życzenia, ponieważ różnice nie przekraczają $\pm 0,2$ sek. Roztwory o jednakowych stężeniach, sporządzane z tych samych próbek acetylocelulozy, wykazują już różnice większe, na ogół nie przekraczające $\pm 0,5$ sek, sięgające jednak w poszczególnych przypadkach nawet $\pm 1$ sek.

Produkty otrzymane z tej samej celulozy w różnych doświadczeniach wykazują, jeśli chodzi o acetylocelulozę nie frakcjonowaną, t. zw. całość, różnice tego samego rzędu; w niewielu jedynie wypadkach otrzymaliśmy odchylenia od średniej wartości do $\pm 2$ sek. Dla frakcyj acetylocelulozy występowały często większe różnice, co można jednak objaśnić różnicami wydajności, tj. niejednakowym podziałem niejednorodnego produktu między poszczególne frakcje.

Uzyskana przez nas dokładność pomiarów lepkości może być uznana za zupełnie zadowalającą[15]).

[12]) Przy tym doświadczeniu po oddzieleniu frakcji II (II-a) nastąpiła w przesączu dalsza koagulacja. Odwirowano więc i odsączono reakcję II-b bez dodania wody. Ponieważ lepkości frakcji II-a i II-b są praktycznie prawie identyczne, możemy te dwie frakcje łącznie uważać za frakcję II.

[13]) Nadmiar.

[14]) Ten czas przepływu jest dla stosowanego przez nas wiskozymetru zbyt mały, jednakże błąd, stąd wypływający, może wynosić ok. 3%, wobec czego zaniechaliśmy wprowadzenia odpowiedniej poprawki.

[15]) Dane w literaturze wykazują często znacznie większe rozbieżności. O trudnościach tego rodzaju pomiarów por. np. K. Hess i Philippow, Ber. **68**, 688, (1935).

## Dyskusja wyników.

### Wydajność poszczególnych frakcyj.

Jak zauważyliśmy już wyżej, nie mogliśmy uzyskać dobrego reprodukowania wydajności. Tłumaczy się to głównie tym, że—pominąwszy części wypadające na początku i na końcu—ilość wytrąconej acetylocelulozy w bardzo silnym stopniu zależy od ilości dodawanej dla wytrącenia wody. Zależność ta prawdopodobnie związana jest również z wielką wrażliwością na niewielkie zmiany pozostałych warunków doświadczenia.

Należy jednak wyraźnie zaznaczyć, że podane doświadczenia równoległe nie zawsze wykonywane były w identycznych warunkach, ponieważ w drugim doświadczeniu często zmienialiśmy ilości wody dodawane przy francjonowaniu dla uzyskania korzystniejszych wydajności poszczególnych frakcyj.

Godne uwagi są wydajności frakcji „zerowej", t. zn. części produktu acetylowania nierozpuszczalnego ani w lodowatym kwasie octowym, ani w jego mieszaninie z acetonem. Zbadane gatunki celulozy można podzielić pod tym względem na dwie wyraźne grupy: Z celuloz *C*, $A_1$ i $A_2$ otrzymuje się większe ilości (1 do 1,8 g) frakcji „zerowej", z celuloz *B*, *D* i lintersu natomiast—mniejsze (od 0,2 do 0,5 g).

Produktu tego nie badaliśmy dokładniej. Stwierdziliśmy tylko, że jego skład chemiczny (zawartość grup acetylowych) odpowiada również trójacetylocelulozie, a jednak jest to produkt praktycznie nierozpuszczalny w chloroformie, choć silnie pęcznieje zarówno w tym rozpuszczalniku, jak i w acetonie. Możliwe, że jest to całkowicie zacetylowana celuloza, otoczona jednak substancją nabłonkową (w sensie Hessa)[16]) i z tego powodu nie rozpuszcza się[17]).

### Lepkość produktów.

Jeśli rozpatrzymy lepkości nie frakcjonowanych acetyloceluloz „całości", które mogły być najdokładniej oznaczone jako niezależne od wydajności poszczególnych frakcyj, widzimy, że lepkości[18]) te wzrastają w następującej kolejności surowców: *C*, $A_1$, $A_2$, *B*, *D* i linters. Różnice lepkości między sąsiednimi członami tego szeregu (wyjąwszy linters) nie przekraczają wprawdzie możliwego błędu doświadczenia, wspomnianą kolejność można jednak uznać za ustaloną, ponieważ z nielicznymi wyjątkami potwierdzają ją również lepkości poszczególnych frakcyj.

[16]) K. Hess, Naturwissenschaften, **22**, 469, (1934).

[17]) Porównaj G. Centola, loc. cit.

[18]) Wartości przeciętne z pomiarów równoległych.

Z lintersu otrzymuje się acetylocelulozę o znacznie wyższej lepkości, niż z celuloz drzewnych ($\eta_{wł}$ około 1,72 wobec 1,07—1,30 dla acetyloceluloz z celuloz drzewnych), czego należało właściwie oczekiwać. Wynika stąd, że linters ma większy ciężar cząsteczkowy, tj. że stanowi celulozę w mniejszym stopniu zdegradowaną.

Lepkości poszczególnych frakcyj każdej acetylocelulozy różnią się znacznie. Najwyższą lepkość wykazują frakcje drugie[19]); mniejsza lepkość dalszych frakcyj (trzeciej i czwartej) tłumaczy się niewątpliwie degradacją tych produktów. Jeśli chodzi o wytłumaczenie niższej lepkości frakcji pierwszej, nie jest wykluczone, że zawiera ona pochodzące z surowca domieszki mniej lepkie i trudniej rozpuszczalne niż acetylocelulozy; domieszki takie mogłyby wytrącać się razem z pierwszą frakcją, powodując obniżenie jej lepkości.

Jak już wspomnieliśmy, te same frakcje z równoległych doświadczeń wykazują w niektórych wypadkach znaczne różnice lepkości, związane z wydajnościami poszczególnych frakcyj. Jako przykład, najbardziej rzucający się w oczy, przytoczymy frakcję I celulozy *B*. W pierwszym doświadczeniu, gdy wydajność wynosiła 3,41 g, lepkość właściwa tej celulozy wynosiła 1,395, zaś w drugim—1,073, przy wydajności 0,46 g. Widoczne jest, że w pierwszym, doświadczeniu razem z frakcją I została wytrącona część bardziej lepkiej frakcji II, podczas gdy w drugim—najbardziej lepkie części frakcji I dostały się do frakcji II. Ażeby otrzymać wyniki w przybliżeniu porównywalne należałoby w tym doświadczeniu obliczyć wartości przeciętne zarówno dla wydajności jak i lepkości; wydajność frakcji I wyniosłaby wtedy 1,9 g, a jej lepkość—1,234. Wartości te rzeczywiście odpowiadałyby dobrze całokształtowi spotykanych na ogół zależności.

### Addytywność.

Przy omawianiu wpływu wydajności poszczególnych frakcyj na ich lepkość milcząco przyjęliśmy, że lepkości podlegają prawu addytywności. Ponieważ w literaturze[20]) znajdujemy wyniki sprzeczne z tym założeniem, a nawet twierdzenie, że dodatek frakcji o niższej lepkości może rzekomo powodować niekiedy podwyższenie lepkości, wykonaliśmy kilka odpowiednich doświadczeń. Do pomiarów tych użyto różnych frakcyj, otrzymanych z celulozy *C*, której roztwory (0, 25 g na 100 cm$^3$ $CHCl_3$) mieszano w różnych stosunkach, przy czym otrzymano następujące czasy przepływu:

**Frakcje II i III.**

| Roztwór | Czas przepływu w sek. zmierzony | obliczony |
|---|---|---|
| Frakcja II | 96,0 | — |
| II : III = 3 : 1 | 89,6 | 91,0 |
| II : III = 1 : 1 | 85,2 | 86,0 |
| II : III = 1 : 3 | 79,7 | 81,0 |
| Frakcja III | 76,0 | — |

**Frakcje II i I.**

| Roztwór | zmierzony | obliczony |
|---|---|---|
| Frakcja II | 96,0 | — |
| II : I = 95 : 5 | 95,25 | 95,35 |
| II : I = 9 : 1 | 95,35 | 94,75 |
| II : I = 3 : 1 | 93,25 | 92,85 |
| II : I = 1 : 1 | 89,65 | 89,7 |
| II : I = 1 : 3 | 86,5 | 86,5 |
| Frakcja I | 83,35 | — |

Jak wynika z powyższych tablic, lepkości obliczone i oznaczone są równe w granicach błędu doświadczenia, a więc twierdzenie Ohla, przynajmniej w naszym przypadku, nie odpowiada rzeczywistości.

### Niejednorodność acetyloceluloz.

Za miarę niejednorodności produktów przyjęto największe różnice między lepkościami frakcyj, a więc różnice lepkości frakcyj II i IV. Różnice te obliczono z przeciętnych wartości lepkości frakcji II (dla produktów, dla których wykonano po dwa doświadczenia równoległe) i wartości lepkości frakcji IV, odpowiadających mniejszym wydajnościom. Wreszcie w przypadku celulozy *C*, w którym acetylocelulozę podzielono początkowo tylko na 3 frakcje, uwzględniliśmy lepkość frakcji ostatniej (VII) z doświadczenia, zamieszczonego w tablicy 10. Ten sposób postępowania jest uzasadniony tym, że ostatnia frakcja zawiera resztki rozpuszczonej acetylocelulozy o tych samych własnościach, niezależnie od tego, którą jest z kolei. W ten sposób zostały obliczone następujące różnice lepkości:

TABLICA 11.
**Niejednorodność acetylocelulozy.**

| Celuloza | Największa różnica lepkości: $\eta_{wł. II} - \eta_{wł. IV}$ | to samo w % $\eta_{wł. II}$ |
|---|---|---|
| *C* | 1,051 | 79 |
| $A_1$ | 0,598 | 44 |
| $A_2$ | 0,681 | 46 |
| *B* | 0,520 | 35 |
| *D* | 0,569 | 37 |
| Linters | 0,211 | 12 |

[19]) Por. F. Ohl, Kunstseide **12**, 468, (1930) i **14**, 1 (1932). Inni badacze, jak np. Herzog i Deripasko loc. cit. Herz loc. cit. R. Obogi i E. Broda loc. cit. podają, że najwyższą lepkość ma frakcja I. Co prawda badania powyższe były prowadzone nad częściowo zmydloną acetylocelulozą handlową (celit).

[20]) F. Ohl, Kunstseide, **12**, 468, (1930).

Największą niejednorodność, odpowiadającą około osiemdziesięcioprocentowej różnicy lepkości, wykazuje acetyloceluloza z celulozy *C*. Niejednorodności celuloz $A_1$, $A_2$, *B* i *D* (0,520 do 0,681, tj. ok. 35 do 46% lepkości najwyższej) są praktycznie tego samego rzędu wielkości. Należy wziąć pod uwagę, że przy porównywaniu tych różnic mogą wywierać wpływ błędy doświadczalne czterech pomiarów lepkości. Największą jednorodność wykazuje acetyloceluloza z lintersu, ponieważ maksymalna różnica lepkości wynosi tylko 0,211, tj. tylko 12% lepkości II frakcji.

Acetylocelulozy a celulozy.

Powstaje pytanie, czy wyniki te są charakterystyczne tylko dla zbadanych acetyloceluloz, czy też—i w jakim stopniu—można je odnieść do surowców wyjściowych, tj. stosowanych celuloz.

Jak już wspomnieliśmy nie można było zmierzyć lepkości frakcji „zerowej" z powodu jej nierozpuszczalności. Gdyby lepkość tej frakcji odbiegała znacznie od przeciętnej lub nawet była wyższa niż najwyższa lepkość (frakcja II) wyniki mogłyby z tego powodu ulec pewnym, przypuszczalnie mało istotnym, zmianom. Mamy nadzieję, że dalsze badania będą mogły wyjaśnić tę sprawę. Poza tym pewna część surowca rozpuszcza się przy merceryzacji w ługu. Te rozpuszczalne części stanowią jednak, jak wiadomo, hemicelulozy, które właściwie należy przed badaniem usunąć z materiału wyjściowego, ponieważ odpadają one i przy fabrykacji (jedwab wiskozowy).

O wiele ważniejszy jest wpływ zmian, jakie niewątpliwie zachodzą podczas samego procesu acetylowania. Stwierdziliśmy w osobnym doświadczeniu, że pozostawienie mieszaniny reagującej w temperaturze pokojowej na dłuższy czas (8 dni) nie powoduje praktycznie obniżenia lepkości produktu. Z tego wynika, że acetyloceluloza nie ulega praktycznie acetolizie pod działaniem bezwodnika i kwasu octowego.

Dla zbadania wpływu procesu acetylowania zregenerowaliśmy z otrzymanej acetylocelulozy celulozę przez zmydlenie 18% ługiem sodowym w atmosferze azotu[21]). Otrzymaną celulozę powtórnie zacetylowaliśmy, acetylocelulozę ponownie zmydliliśmy, wreszcie otrzymaną celulozę poddaliśmy acetylowaniu po raz trzeci i rozfrakcjonowaliśmy produkt reakcji. W ten sposób można jednak było zbadać jedynie łączny wpływ zmydlania i acetylowania. Rozbicie tej sumy wpływów na jej składniki nie daje się niestety przeprowadzić.

Zmydlenie (z acetylowaniem) powtórzyliśmy dwukrotnie dla zbadania, czy wpływ tych operacyj jest stały i dla umożliwienia ewentualnej oceny przez ekstrapolację wpływu pierwszego acetylowania.

Ostatni produkt poddano frakcjonowaniu celem stwierdzenia, czy poszczególne frakcje podlegają degradacji w tym samym stopniu. Doświadczenia zostały wykonane przy użyciu celulozy $A_2$ i lintersu. Przed zmydleniem zwilżano acetylocelulozę alkoholem i pozostawiano przez noc, okazało się bowiem, że inaczej zmydlenie w naszych warunkach (2 godz. działania ługu) nie jest zupełne. Należy zaznaczyć, że przy zmydlaniu rozpuszczają się w ługu tylko bardzo małe ilości celulozy. Przez zakwaszenie ługu użytego do pierwszej merceryzacji (do 15 g celulozy $A_2$) otrzymaliśmy 1 g celulozy regenerowanej (hemicelulozy), podczas gdy przez zakwaszenie ługu użytego do zmydlenia wytrącało się tylko po 0,07 g.

Godne uwagi jest, że drugie i trzecie acetylowanie przebiega o wiele prędzej niż pierwsze—w ciągu mniej więcej 10 do 15 minut proces, jak się zdaje, przebiega do końca. Dla zachowania jednak stałości warunków postępowaliśmy stale dokładnie, jak przy pierwszym acetylowaniu.

Do trzeciego acetylowania użyto około 10 g regenerowanej celulozy, tak że wydajności są w przybliżeniu porównywalne z podanymi w zamieszczonych powyżej tablicach.

Wyniki są zestawione w tablicach 12 i 13. W ostatniej kolumnie zamieściliśmy dla porównania lepkości frakcyj, otrzymanych poprzednio przy jednorazowym acetylowaniu.

TABLICA 12.[22])

**Wielokrotne acetylowanie celulozy $A_2$.**

| | Wydajność w g. | *t* sek. | $\eta$ wł. | $\eta$ wł. po jednorazowym acetylowaniu |
|---|---|---|---|---|
| Produkt I acetyl. „całość" | — | 87,15 | 1,146 | — |
| Produkt II acetyl. „całość" | — | 73,75 | 0,817 | - |
| Produkty III acet. Frakcje | | | | |
| „zerowa" | 0,25 | — | — | — |
| „całość" | — | 68,8 | 0,694 | 1,231 |
| I | 3,24 | 71,55 | 0,762 | 1,279 |
| II | 3,12 | 71,1 | 0,752 | 1,479 |
| III | 2,92 | 65,65 | 0,617 | 1,139 |
| IV | 0,08 | 54,2[14]) | 0,336 | 0,798 |

[22]) W tym doświadczeniu po raz pierwszy zostały zaobserwowane równe lepkości frakcyj I i II (w przypadku trzykrotnie acetylowanego produktu). Powtórzenie doświadczenia dało jednak wyniki odmienne, mianowicie lepkość frakcji I wyniosła 0,662 (wydajność 0,39g), II—0,758 (wydajność 5,33g).

[21]) W tych warunkach zregenerowana celuloza zostaje jednocześnie zmerceryzowana.

TABLICA 13.

**Wielokrotne acetylowanie lintersu.**

| | Wydajność w g. | t sek. | η wł. | η wł. po jednorazowym acetylowaniu[18]) |
|---|---|---|---|---|
| Produkt I acetyl. | — | 110,4 | 1,713 | — |
| Produkt II acetyl. | — | 88,7 | 1,185 | — |
| Produkty III acet. | | | | |
| Frakcje: | | | | |
| „zerowa" | 0,01 | — | — | — |
| „całość" | — | 77,85 | 0.918 | 1,720 |
| I | 2,24 | 80,55 | 0,985 | 1,677 |
| II | 4,95 | 91,4 | 1,004 | 1,817 |
| III | 2,39 | 76,8 | 0,892 | 1,685 |
| IV | 0,52 | 74,15 | 0,827 | 1,606 |

Należy zaznaczyć, że frakcja „zerowa" ulega przy wielokrotnym acetylowaniu prawie zupełnej peptyzacji. Wydajność frakcji „zerowej" zmalała w przypadku celulozy $A_2$ z 1,8 g przy pierwszym acetylowaniu do 0,25 g przy trzecim, w przypadku lintersu— z 0,2—0,3 g do mniej niż 0,01 g.

Z wartości liczbowych lepkości wynika, że przy zmydleniu i acetylowaniu zachodzi dagradacja cząsteczek celulozy. Spadek lepkości wyniósł dla lintersu przy drugim acetylowaniu 0,528, tj. 31%, przy trzecim—dalsze 0,267, tj. dalsze 15% pierwotnej wartości. Przy celulozie $A_2$ spadek ten wynosił odpowiednio 0,329, tj. 29% i 0,123, tj. 11%.

Wypływa stąd wniosek, że drugie zmydlenie łącznie z trzecim acetylowaniem wywiera na produkty znacznie mniejszy wpływ niż pierwsze zmydlenie łącznie z drugim acetylowaniem. Gdybyśmy więc przypisali degradujący wpływ samemu procesowi acetylowania, należałoby wnioskować, że pierwsze acetylowanie wpływa na wielkość cząsteczki w jeszcze większej mierze.

Niejednorodność produktów trzeciego acetylowania w porównaniu z niejednorodnością produktów po jednorazowym acetylowaniu (tablica 11) są zamieszczone w następującej tablicy 14:

TABLICA 14.

**Niejednorodność acetyloceluloz.**

| | Linters | | Celuloza $A_2$ | |
|---|---|---|---|---|
| | η wł.II — —η wł.IV | %η wł. II | η wł. II— —η wł. IV | % η wł. II |
| Po 1-ym acetyl. | 0,211 | 12 | 0,681 | 46 |
| Po 3-im acetyl. | 0,177 | 18 | 0,426 | 56 |

Jak wynika z tablicy 14 różnice lepkości po wielokrotnym acetylowaniu znacznie maleją, jeśli chodzi o ich absolutne wartości. Spadek lepkości właściwych jest jednak przy tych operacjach jeszcze większy, tak że różnice lepkości wyrażone procentowo wzrastają. Uwzględniając nawet niepewność, związaną z wartościami lepkości poszczególnych frakcyj, można w każdym razie stwierdzić, że rząd wielkości tych względnie obliczonych różnic nie zmienia się skutkiem dwukrotnego powtórzenia acetylowania. Prowadziłoby to do wniosku, że celulozy wyjściowe powinny wykazać względną niejednorodność tego samego rzędu wielkości, co otrzymana z tych celuloz acetyloceluloza.

Gdybyśmy za miarę niejednorodności przyjęli natomiast bezwzględne skrajne różnice lepkości właściwych odnośnych frakcyj, to okazałoby się, że niejednorodność celulozy musiałaby być większa niż niejednorodność odpowiednich acetyloceluloz, tj. że niejednorodność acetylocelulozy stanowi dolną granicę niejednorodności celulozy wyjściowej.

### Stosowalność metody.

Możliwość wnioskowania o jednorodności celuloz wyjściowych na podstawie frakcjonowania ich pochodnych została przez niektórych badaczy zakwestionowana. Tak np. znajdujemy w ogłoszonej niedawno pracy Neumanna, Obogi i Rogowina[23]) następujące twierdzenie: „Nachdem bei Esterifizierung immer ein Abbau, und zwar jeweils in verschiedenem Masse stattfindet, ist eine direkte Extrapolation der durch die Fraktionierung von Zelluloseestern erhaltenen Resultate für die Beurteilung der Heterogenitätsverhältnisse der Zellulose selbst nicht möglich".

Wniosek ten pozostaje w związku z badaniami, w których, przy estryfikacji różnych celuloz lub przy zmydlaniu różnych pochodnych, zostało stwierdzone prawie całkowite wyrównanie lepkości produktów wyjściowych[24]).

Z drugiej jednak strony Staudinger[25]) stwierdził inne zachowanie się; nasze badania również wykazały, iż z celuloz o rozmaitych lepkościach[26]) nawet po wielokrotnym regenerowaniu i acetylowaniu powstają acetylo-

[23]) R. Neumann, R. Obogi i S. Rogowin, Cellulosechem. **17**, 87, (1936).

[24]) Por. np. S. Rogowin i M. Schlachower, Z. angew. Chem. **48**, 647, (1935) (Nitroceluloza); K. Werner, Cellulosechem. **12**, 320, (1931) (Acetyloceluloza).

[25]) Por. H. Staudinger, *Die hochmolekularen organischen Verbindungen*, Berlin 1932, str. 483—488.

[26]) Pomiary orientacyjne w odczynniku Schweizera. Do zagadnienia tego, jak również do lepkości celuloz regenerowanych mamy zamiar powrócić w dalszych doświadczeniach.

celulozy o różnych lepkościach; wobec tego nie możemy się zgodzić z zacytowanym wnioskiem.

Naszym zdaniem wykazaliśmy w pracy niniejszej, że występująca przy acetylowaniu degradacja obejmuje przy zachowaniu odpowiednich warunków doświadczenia w pierwszym przybliżeniu równomiernie wszystkie frakcje celulozy, tak że wyniki otrzymane dla frakcyj acetylocelulozy odnoszą się w przybliżeniu i do celulozy. Przez odpowiednią zmianę warunków doświadczenia można będzie przypuszczalnie zmniejszyć jeszcze degradację, co umożliwiłoby otrzymanie wyników dokładniejszych.

Zaproponowana przez wyżej wymienionych autorów metoda frakcjonowanego rozpuszczania celulozy w ługu sodowym zamiast frakcjonowania pochodnych celulozy nasuwa natomiast pewne wątpliwości, a mianowicie:

1) Autorzy przyjmują, że pod działaniem ługu sodowego lub amoniakalnego roztworu tlenku miedzi na celulozę nie następuje degradacja ani frakcyj rozpuszczalnych, ani pozostałości. Założenie to wymagałoby dowodu doświadczalnego. Zależność lepkości frakcyj wytrącanych z amoniakalnego roztworu tlenku miedzi od temperatury wytrącania pozwalałaby raczej przypuszczać, że degradacja następuje przynajmniej przy procesie wytrącania. Gdyby działanie rozpuszczalników powodowało degradację także nierozpuszczonej pozostałości, groziłoby niebezpieczeństwo co raz silniejszej degradacji dalszych frakcyj skutkiem wielokrotnego działania odczynnika; natomiast w metodzie przez nas stosowanej następuje jednorazowa równomierna degradacja całego produktu, który przy frakcjonowaniu nie ulega dalszym zmianom.

2) Ze względu na małą rozpuszczalność celulozy w ługu sodowym, można rozfrakcjonować tylko nieznaczną część całego produktu, zawierającą nadto głównie nieużyteczne technicznie hemicelulozy. Przy stosowaniu odczynnika Schweizera zagadnienie przedstawia się oczywiście pomyślniej.

3) Ponieważ rozpuszczalność podlega tylko w stosunkowo ograniczonej mierze wpływom warunków, nie można dowolnie dobierać ani liczby, ani wydajności poszczególnych frakcyj, podczas gdy przy metodzie wytrącania można—choć nie bez pewnych trudności—przy odpowiedniej wprawie otrzymać dowolną liczbę frakcyj, równomiernych pod względem wydajności.

Z powyższych względów dopiero dalsze opracowanie metody cząstkowego rozpuszczania pozwoliłoby ocenić jej przydatność przy badaniu jednorodności celulozy.

## CZĘŚĆ II. ALKALICELULOZA DOJRZAŁA I JEDWAB.

W pierwszej części pracy zajmowaliśmy się zagadnieniem jednorodności kilku gatunków celulozy, przy czym zależało nam na możliwie wyczerpującym uzasadnieniu metodyki postępowania.

Do produkcji jedwabiu sztucznego stosuje się jednak alkalicelulozę dojrzałą, tj. pozostawioną przez pewien czas w określonej temperaturze pod działaniem tlenu powietrza. W tych warunkach celuloza ulega degradacji, skutkiem której zmniejsza się znacznie lepkość roztworów jej pochodnych. Jeśli więc jednorodność stosowanego produktu ma znaczenie dla własności jedwabiu, wchodziłaby w grę raczej jednorodność alkalicelulozy dojrzałej, bezpośrednio stosowanej do produkcji; jednorodność surowca miałaby znaczenie o tyle tylko, o ile wpływałaby na jednorodność alkalicelulozy dojrzałej.

Z tego względu przystąpiliśmy do zbadania jednorodności celuloz regenerowanych z różnych alkaliceluloz dojrzałych. Zbadaliśmy cztery gatunki celuloz drzewnych, w czym dwa (*A* i *C*) zbadane już poprzednio[28]) i dwa nowe (oznaczone literami *E* i *F*), oraz celulozę bawełnianą (w arkuszach).

Do badań stosowaliśmy próbki suchej celulozy regenerowanej z alkalicelulozy dojrzałej, dostarczone nam łaskawie przez Tomaszowską Fabrykę Sztucznego Jedwabiu. Gatunki *C* i *A* otrzymaliśmy ponadto również w postaci wilgotnej alkalicelulozy dojrzałej, którą zregenerowaliśmy i poddaliśmy dalszej przeróbce bez suszenia.

Metodyka pracy nie różniła się niczym od opisanej w części pierwszej. Dla wilgotnej celulozy regenerowanej (*C* i *A*) oznaczaliśmy wilgoć w oddzielnej próbce i do acetylowania braliśmy ilość odpowiadającą 10 g suchej substancji. Przebieg acetylowania w pierwszych chwilach nie różnił się na ogół od zaobserwowanego dla celuloz w arkuszach. Proces zachodził tylko szybciej w późniejszych stadiach—po 35 min. acetylowanie na pozór było zakończone. Dla zachowania stałości warunków postępowaliśmy jednak dokładnie tak, jak przy acetylowaniu celuloz wyjściowych (2 godz. ogrzewania do 40$^0$, pozostawienie w temp. pokojowej w ciągu 24 godz.).

Sucha celuloza merceryzowana (również regenerowana z alkalicelulozy dojrzałej) nie poddaje się, jak wiadomo, acetylowaniu lub ulega acetylowaniu z trudnością, bardzo powoli, co zostało również potwierdzone przez nas. Szybkie zacetylowanie jest możliwe

---

[28]) Próby badane obecnie pochodziły jednak z innych partyj surowca.

przez ponowne traktowanie 18% ługiem; jednak chcieliśmy tego uniknąć, ponieważ znaczna część tych produktów w ługu się rozpuszcza tak, że ponowna merceryzacja pozbawiałaby badane celulozy regenerowane najbardziej zdegradowanych części.

Okazało się jednak, że acetylowanie przebiega z normalną szybkością, jeśli produkt wyjściowy poddać w ciągu dłuższego czasu (ok. 24 godz.) pęcznieniu w alkoholu, a nawet w wodzie. Zalewaliśmy więc celulozę alkoholem etylowym, po 24 godz. usuwaliśmy alkohol przez kilkakrotne przemycie wodą, następnie kwasem octowym, i acetylowaliśmy w zwykłych warunkach. Proces acetylowania dobiegał na pozór końca w ciągu 1 godz.

Produkty reakcji w przypadku celuloz zdegradowanych (regenerowanych z dojrzałych alkaliceluloz) posiadały znacznie rzadszą konsystencję, niż w przypadku surowców nie poddawanych dojrzewaniu. Produkty te mieszały się natychmiast z dodanym dla rozcieńczenia kwasem octowym i acetonem, podczas gdy gel otrzymywany z celuloz nie zdegradowanych wymagał dla peptyzacji energicznego wstrząsania w ciągu dłuższego czasu.

Na specjalne podkreślenie zasługuje również fakt, że produkty acetylowania celuloz z alkalicelulozy dojrzałej (oprócz otrzymanych z surowca *A*) nie zawierały frakcji nierozpuszczalnej w kwasie octowym (frakcji „zerowej"). Gdyby podana w pierwszej części pracy hipoteza o charakterze tej frakcji (acetyloceluloza otoczona substancją nabłonkową w sensie H e s s a) okazała się słuszna, wypływałby stąd wniosek, że podczas dojrzewania alkalicelulozy substancja nabłonkowa ulega zniszczeniu. Przypominamy, że ilość frakcji „zerowej" malała znacznie również po dwukrotnym zmydleniu i zacetylowaniu.

Nie zawiera frakcji „zerowej" również acetyloceluloza z nie zdegradowanej przez dojrzewanie celulozy bawełnianej. Nie znamy, niestety, sposobu przygotowania i oczyszczania tej celulozy; sądząc jednak z niskiej stosunkowo lepkości ($\eta_{wł.}$ = 0,996 wobec 1,72 dla lintersu, jeśli chodzi o nie frakcjonowaną acetylocelulozę) procesy chemiczne przy oczyszczaniu były tak energiczne, że wywołały znaczną degradację tej celulozy. Mogła więc równocześnie ulec zniszczeniu ew. i substancja nabłonkowa.

Postępowanie przy frakcjonowaniu nie odbiegało na ogół od opisanego w pierwszej części pracy. W przypadku celuloz zdegradowanych koagulacja przebiegała jednak znacznie powolniej; dalsza koagulacja z roztworu pozostałego po oddzieleniu danej frakcji bez dodatku wody, obserwowana poprzednio sporadycznie, tutaj stanowiła niemal regułę. Wytrącone przy tym osady zbieraliśmy oddzielnie, liczba takich frakcyj cząstkowych sięgała niekiedy czterech. Lepkości frakcyj cząstkowych były jednak prawie jednakowe, różnice nie przekraczały praktycznie możliwych błędów doświadczenia. Frakcje cząstkowe oznaczone są w tablicach odpowiednimi liczbami rzymskimi z wskaźnikami literowymi (*Ia*, *Ib* itd.).

Pomiary lepkości wykonywano dokładnie tak jak poprzednio. Nieznacznej zmianie uległa jedynie „stała wiskozymetru" skutkiem zmienionej nieco przy naprawie różnicy poziomów w przyrządzie.

Wyniki zawarte są w następujących tablicach:

T a b l i c a 15

**Lepkość roztworów acetylocelulozy z celulozy *C* (surowca)** [29])

| Frakcja | Wydajność w g | Czas przepływu w sek | $\eta_{wł.}$ |
|---|---|---|---|
| „0" | 0,93 | — | — |
| „całość" | — | 86,1 | 1,086 |
| I | 1,89 | 89,2 | 1,162 |
| II | 3,19 | 95,3 | 1,310 |
| III | 1,97 | 80,8 | 0,958 |
| IV | 0,58 | 74,9 | 0,815 |

T a b l i c a 16

**Lepkość roztworów acetylocelulozy z celulozy *C* zdegradowanej (suchej)**

| | | | |
|---|---|---|---|
| „całość" | — | 62,15 | 0,506 |
| Ia | 0,35 | 65,1 | 0,578 |
| Ib | 0,97 | 64,0 | 0,551 |
| Ic | 0,90 | 64,75 | 0,569 |
| Id | 0,53 | 65,3 | 0,582 |
| IIa | 2,50 | 63,4 | 0,537 |
| IIb | 0,40 | 62,65 | 0,518 |
| IIIa | 2,62 | 60,9 | 0,476 |
| IIIb | 0,23 | 61,9 | 0,500 |
| IV | 0,09 | 58,15 | 0,409 |

T a b l i c a 17.

**Lepkość roztworów acetyloceluzy z celulozy *C* zdegradowanej (z alkalicelulozy dojrzałej wilgotnej)**

| Frakcja | Wydajność w g | Czas przypływu w sek | $\eta_{wł.}$ |
|---|---|---|---|
| Całość | — | 63,5 | 0,539 |
| I | 3,44 | 65,9 | 0,597 |
| II | 3,65 | 65,15 | 0,579 |
| III | 1,60 | 60,0 | 0,454 |
| IV | 1,41 | 58,45 | 0,417 |

[29]) Wyniki te odbiegają — szczególnie dla frakcji o najniższej lepkości — od zamieszczonych w tablicach 4 i 10. Odstępstwo to daje się częściowo wytłumaczyć różnicą wydajności (0,58 g IV frakcji w tablicy 15, 0,12 g VII frakcji w tablicy 10), należy jednak przypuszczać, że dwie partie surowca z tej samej fabryki wykazują pewne różnice, tym bardziej, że między ich dostarczeniem upłynęło 1$^1|_2$ roku

Tablica 18.

**Lepkość roztworów acetylocelulozy z celulozy *E* (surowca)**

| | | | |
|---|---|---|---|
| „0" | 1,53 | — | — |
| „całość" | — | 84,2 | 1,040 |
| I | 1,34 | 84,5 | 1,047 |
| IIa | 1,52 | 91,8 | 1,224 |
| IIb | 0,72 | 92,0 | 1,229 |
| III | 3,56 | 80,4 | 0,948 |
| IV | 0,15 | 73,25 | 0,775 |

Tablica 19.

**Lepkość roztworów acetylocelulozy z celulozy *E* zdegradowanej (suchej)**

| | | | |
|---|---|---|---|
| „całość" | — | 61,85 | 0,499 |
| Ia | 3,14 | 64,2 | 0,555 |
| Ib | 0,69 | 63,9 | 0,548 |
| Ic | 0,51 | 64,5 | 0,563 |
| Id | 0,36 | 63,4 | 0,537 |
| II | 2,16 | 62,3 | 0,510 |
| IIIa | 1,96 | 57,5 | 0,393 |
| IIIb | 0,29 | 57,7 | 0,398 |
| IV | 0,38 | 55,65 | 0,349 |

Tablica 20.

**Lepkość roztworów acetylocelulozy z celulozy *F* (surowca)**

| | | | |
|---|---|---|---|
| „0" | 0,88 | — | — |
| „całość" | — | 82,5 | 0,999 |
| I | 1,68 | 80,2 | 0,944 |
| II | 3,14 | 90,5 | 1,193 |
| IIIa | 2,15 | 79,0 | 0,914 |
| IIIb | 0,38 | 80,5 | 0,951 |
| IV | 0,24 | 75,3 | 0,825 |

Tablica 21.

**Lepkość roztworów acetylocelulozy *F* zdegradowanej (suchej)**

| | | | |
|---|---|---|---|
| „całość" | — | 61,15 | 0,482 |
| Ia | 3,02 | 63,5 | 0,539 |
| Ib | 0,96 | 64,2 | 0,555 |
| Ic | 0,14 | 65,3 | 0,582 |
| II | 2,94 | 62,9 | 0,524 |
| IIIa | 2,17 | 58,0 | 0,406 |
| IIIb | 0,21 | 59,4 | 0,440 |
| IV | 0,20 | 53,5 | 0,296 |

Tablica 22.

**Lepkość roztworów acetylocelulozy z celulozy bawełnianej (surowca)**

| | | | |
|---|---|---|---|
| „całość" | — | 81,1 | 0,965 |
| I | 4,69 | 85,2 | 1,065 |
| II | 1,67 | 82,15 | 0,991 |
| III | 4,24 | 77,9 | 0,888 |
| IV | 0,25 | 73,55 | 0,782 |

Tablica 23.

**Lepkość roztworów acetylocelulozy z celulozy bawełnianej zdegradowanej (suchej)**

| | | | |
|---|---|---|---|
| „całość" | — | 62,65 | 0,518 |
| Ia | 5,62 | 63,3 | 0,534 |
| Ib | 0,06 | — | — |
| IIa | 1,25 | 62,4 | 0,512 |
| IIb | 0,38 | 62,3 | 0,510 |
| IIIa | 2,08 | 59,6 | 0,444 |
| IIIb | 0,40 | 61,3 | 0,486 |
| IV | 0,27 | 58,45 | 0,417 |

Tablica 24.

**Lepkość roztworów acetylocelulozy z celulozy *A* (surowca)**

| | | | |
|---|---|---|---|
| „0" | 1,86 | — | — |
| „całość" | — | 94,55 | 1,291 |
| I | 1,05 | 97,08 | 1,353 |
| II | 1,64 | 104,9 | 1,542 |
| III | 2,87 | 98,6 | 1,390 |
| IV | 1,84 | 91,95 | 1,228 |
| V | 0,25 | 75,75 | 0,835 |

Tablica 25.

**Lepkość roztworów acetylocelulozy z celulozy *A* zdegradowanej (suchej)**

| | | | |
|---|---|---|---|
| „0" | 0,34 | — | — |
| „całość" | — | 67,35 | 0,632 |
| I | 1,23 | 68,8 | 0,667 |
| II | 1,86 | 69,25 | 0,678 |
| III | 7,91 | 66,15 | 0,603 |
| IV | 0,16 | 57,65 | 0,397 |

Tablica 26.

**Lepkość roztworów acetylocelulozy z celulozy *A* zdegradowanej (z alkalicelulozy dojrzałej wilgotnej).**

| Frakcja | Wydajność w g | Czas przepływu w sek. | $\eta_{wł.}$ |
|---|---|---|---|
| „0" | 0,21 | — | — |
| „Całość" | — | 67,6 | 0,638 |
| I | 0,81 | 70,9 | 0,718 |
| II | 0,80 | 69,25 | 0,678 |
| III | 1,24 | 69,2 | 0,677 |
| IV | 1,97 | 68,8 | 0,667 |
| V | 2,21 | 68,6 | 0,663 |
| VI | 2,41 | 66,7 | 0,616 |
| VII | 1,16 | 64,6 | 0,565 |
| VIII | 0,41 | 60,1 | 0,456 |
| IX | 0,15 | 54,35 | 0,317 |

Celulozy regenerowane z alkalicelulozy dojrzałej dostarczają, jak widzimy, acetyloceluloz o znacznie niższych lepkościach, co jest od dawna znane i co wiąże się ze zmniejszeniem cząsteczek (degradacją) celulozy podczas dojrzewania. Spadek Δ lepkości właściwej (dla „całości"), jest dla różnych gatunków nie jednakowy, zmienia się jednak

bez wyjątku w tej samej kolejności, co lepkości acetyloceluloz otrzymywanych z surowców. Liczona procentowo względem lepkości acetyloceluloz z surowców wartość tego spadku ($\Delta$%) jest prawie stała, wahając się około 50%, jak wynika z następującej tablicy 27:

Tablica 27.
**Spadek lepkości właściwej skutkiem dojrzewania („Całość")**

| Gatunek | $\eta_{wł}$ acetylocelulozy z surowca | $\eta_{wł}$ acetylocelulozy z celulozy zdegradowanej | $\Delta$ | $\Delta$% |
|---|---|---|---|---|
| *C* | 1,086 | 0,506[30] | 0,580 | 53 |
| *C* | 1,086 | 0,539[31] | 0,547 | 50 |
| *E* | 1,040 | 0,499[30] | 0,541 | 52 |
| *F* | 0,999 | 0,482[30] | 0,517 | 52 |
| Bawełniana | 0,965 | 0,518[30] | 0,447 | 46 |
| *A* | 1,291 | 0,632[30] | 0,659 | 51 |
| *A* | 1,291 | 0,638[31] | 0,653 | 51 |

Prowadzi to do wniosku, nasuwającego się również na podstawie wyników wielokrotnego acetylowania zamieszczonych w pierwszej części pracy, że degradacja zachodzi tym silniej, im mniej zdegradowany jest produkt pierwotny.

Drugim rzucającym się w oczy faktem jest to, że z frakcyj acetyloceluloz z celuloz zdegradowanych najwyższą lepkość wykazują frakcje p i e r w s z e, podczas gdy dla acetyloceluloz z celuloz nie zdegradowanych (wyjąwszy bawełnianą) najbardziej lepkie są frakcje d r u g i e. Gdyby przyjąć wysuniętą powyżej hipotezę, że pierwsze frakcje zawdzięczają niższą lepkość obecności domieszek, wynikałoby stąd, że domieszki te ulegają rozkładowi przy dojrzewaniu alkalicelulozy i są również usuwane przy fabrykacji celulozy bawełnianej, która nawet nie poddana degradacji również dostarcza acetylocelulozy o najbardziej lepkiej I frakcji.

Niejednorodności acetyloceluloz badanych mierzone, jak w pierwszej części pracy, przez różnice między lepkościami właściwymi najbardziej różniących się frakcyj (najczęściej II i IV dla nie zdegradowanych i I i IV dla zdegradowanych surowców i celulozy bawełnianej), liczone bezwzględnie oraz procentowo w stosunku do bardziej lepkiej frakcji, zawiera tablica 28:

Tablica 28.
**Niejednorodności acetyloceluloz z celuloz:**

| | | *C* | *E* | *F* | Baweln. | *A* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Nie zdegradowanych | Bezwzgl. | 0,495 | 0,454 | 0,368 | 0,283 | 0,707 |
| | wzgl. | 38% | 37% | 31% | 27% | 46% |
| Zdegradow. (suchych) | Bezwzgl. | 0,173 | 0,214 | 0,286 | 0,117 | 0,281 |
| | wzgl. | 30% | 38% | 49% | 22% | 41% |

[30]) Z celulozy zdegradowanej suchej.

[31]) Z celulozy zdegradowanej z alkalicelulozy wilgotnej.

Dla acetylocelulozy z wilgotnej dojrzałej alkalicelulozy *C* niejednorodność wynosi 0,180, tj. 30%, dla acetylocelulozy z wilgotnej dojrzałej alkalicelulozy A — 0,401, tj. 56%.

Niejednorodność liczona bezwzględnie (skrajna różnica lepkości) spada przy dojrzewaniu, ponieważ – jak już wspominaliśmy – degradacja zachodzi tym silniej, im mniej zdegradowany jest produkt początkowy. Jeśli chodzi o procentowo liczoną niejednorodność względną, trudno jest wyciągnąć z wyników definitywny wniosek. Niewątpliwie jednak rząd wielkości niejednorodności względnej nie zmienia się przy dojrzewaniu. Dla celulozy *F* występuje pewien wzrost tej niejednorodności (z 31 na 49%), dla celulozy *C* natomiast spadek (z 38% na 30%). Przypomnijmy, że poprzednio dla niejednorodności acetylocelulozy z surowca *C* w arkuszach otrzymaliśmy wartość znacznie wyższą (79%); przypuszczamy, że mniej waży tu błąd doświadczenia i różnica wydajności frakcji ostatniej (0,12 g w dawnym, 0,58 g w ostatnim doświadczeniu), niż różnica własności dwóch partyj surowca. Celuloza bawełniana dojrzała wykazuje pewien spadek niejednorodności (z 27 na 22%). Celuloza *A* zdegradowana sucha wykazuje nieznaczny spadek, regenerowana z wilgotnej alkalicelulozy dojrzałej—wzrost niejednorodności. Różnice te mogą być spowodowane pewnymi różnicami w warunkach dojrzewania.

N a l e ż y s i ę t y m c z a s e m o g r a n i c z y ć d o s t w i e r d z e n i a, że w g r u b y m p r z y b l i ż e n i u w z g l ę d n y s t o p i e ń n i e j e d n o r o d n o ś c i n i e z m i e n i a s i ę p o d c z a s d o j r z e w a n i a a l k a l i c e l u l o z y, co, jeżeli przeprowadzić formalną analogię, zgadza się z wynikiem otrzymanym dawniej dla produktów zdegradowanych przez wielokrotne acetylowanie.

Zajęliśmy się również zbadaniem gotowego jedwabiu (z celulozy A), celem sprawdzenia, jak wpływają na degradację i jednorodność produktu procesy fabrykacji.

Acetylowanie jedwabiu nastręczało również pewne trudności analogiczne do napotkanych w przypadku suchej celulozy zdegradowanej, regenerowanej z alkalicelulozy dojrzałej. Dawniej już przekonaliśmy się, że jedwabiu nie można poddawać ponownej merceryzacji, ponieważ większa część produktu rozpuszcza się w stężonym ługu, a pozostałość tworzy gęstą, lepką masę, z trudem tylko dającą się przemyć.

Dobre wyniki dało natomiast, podobnie jak w przypadku celulozy zdegradowanej, poddanie uprzednio jedwabiu pęcznieniu w wodzie przez czas ok. 24 godz. Należy pod-

kreślić, że pęcznienie w alkoholu (na zimno i na gorąco) nie ułatwiało acetylowania jedwabiu.

W mieszaninie acetylującej w zwykłych warunkach jedwab w ciągu pierwszych 10—15 minut nie zmieniał się zupełnie, po upływie tego czasu rozpoczynało się szybkie pęcznienie (w ciągu 5—10 min.), po upływie dalszych 10 minut reakcja była zakończona, a produkt stanowił zupełnie przezroczysty gęsty roztwór. Warunki acetylowania i frakcjonowania zachowaliśmy bez zmian.

Nierozpuszczalnej w kwasie octowym frakcji „zerowej" z jedwabiu nie otrzymaliśmy, choć celuloza A, nawet zdegradowana, dawała niewielkie ilości tego produktu.

Wyniki zawierają następujące tablice. Przy obliczaniu lepkości właściwej nie uwzględnialiśmy poprawek na zbyt niski dla stosowanego przez nas wiskozymetru czas przepływu, ponieważ poprawki te zmieniłyby wyniki nieznacznie i w przybliżeniu w ten sam sposób, nie wpływając z tego względu na całokształt stosunków.

Tablica 29.

**Lepkość roztworów acetylocelulozy z jedwabiu (bielonego, z surowca *A*)**

| Frakcja | Wydajność w g | Czas przepływu w sek | $\eta_{wł.}$ |
|---|---|---|---|
| „całość" | — | 57,05 | 0,383 |
| I | 1,60 | 58,7 | 0,422 |
| II | 1,49 | 58,8 | 0,425 |
| III | 3,25 | 58,05 | 0,407 |
| IV | 3,59 | 57,15 | 0,385 |
| V | 0,51 | 49,9 | 0,210 |

Tablica 30.

**Lepkość roztworów acetylocelulozy z jedwabiu (nie bielonego, z surowca *A*)**

| Frakcja | Wydajność w g | Czas przepływu w sek | $\eta_{wł.}$ |
|---|---|---|---|
| „Całość" | — | 57,05 | 0,383 |
| I | 5,40 | 59,15 | 0,432 |
| II | 1,80 | 58,0 | 0,406 |
| III | 1,03 | 56,8 | 0,377 |
| IV | 1,90 | 56,3 | 0,365 |
| V | 1,06 | 50,7 | 0,228 |

Z liczb tych wynika przede wszystkim, że celuloza w gotowym jedwabiu jest jeszcze znacznie silniej zdegradowana, niż alkalicelulosa dojrzała: lepkość właściwa „całości" z jedwabiu wynosi ok. 0,38, podczas gdy z celulozy, regenerowanej z alkalicelulozy dojrzałej ok. 0,63 (tablice 25 i 26). Dalsze procesy stosowane przy produkcji wywołują więc dalszą degradację celulozy, sięgającą 40% (w stosunku do celulozy w alkalicelulozie dojrzałej).

Pierwsze cztery frakcje w próbach zbadanych wykazują lepkości prawie jednakowe, różnice nie przekraczają na ogół możliwych błędów doświadczenia. Wyraźnie niższą lepkość posiada jedynie frakcja V. Niejednorodność jakościowa, mierzona przez największą różnicę lepkości, wynosi ok. 0,2, t. j. ok. 50% (miarodajniejsze są tu wyniki zamieszczone w tablicy 29, ponieważ wydajność frakcji V była w tym doświadczeniu mniejsza). Niejednorodność względna jest więc w jedwabiu w przybliżeniu taka sama, jak niejednorodność alkalicelulozy z tegoż surowca (41% dla celulozy zdegradowanej suchej, 56% dla wilgotnej).

Zasługuje na uwagę fakt, że wyniki dla jedwabiu bielonego (tablica 29) i nie bielonego (tablica 30) są w granicach błędu doświadczenia jednakowe. Wynikałoby stąd, że bielenie gotowego jedwabiu, przynajmniej w warunkach stosowanych do badanych przez nas produktów, nie powoduje praktycznie dalszej degradacji celulozy.

## Streszczenie.


1) W celu oceny niejednorodności różnych gatunków celulozy acetylowano w możliwie ostrożny sposób badane surowce (5 rozmaitych celuloz drzewnych do produkcji jedwabiu sztucznego oraz bielony linters) acetylocelulozy frakcjonowano przez stopniowe dodawanie wody do roztworów w mieszaninie lodowatego kwasu octowego z acetonem i mierzono lepkość chloroformowych roztworów frakcyj.

2) Poszczególne frakcje acetylocelulozy wykazują znaczne różnice lepkości właściwych; najwyższe lepkości posiadają frakcje drugie. Największą różnicę lepkości (między lepkościami frakcyj drugiej i ostatniej) uważano za miarę niejednorodności produktów. Z acetyloceluloz badanych najbardziej jednorodna jest otrzymana z lintersu, niejednorodność stanowi ok. 12% największej lepkości. Acetylocelulozy z celuloz drzewnych wykazały niejednorodność od 35 do 80%.

3) Wykazano przez dwukrotne zmydlenie i acetylowanie dwóch produktów, że względny stopień niejednorodności wzrasta nieco przy tych operacjach, pozostaje jednak tego samego rzędu wielkości, co dla produktu pierwszego acetylowania. Wynika stąd, że stopień niejednorodności stwierdzony dla acetylocelulozy charakteryzuje w pierwszym przybliżeniu również celulozę wyjściową.

4) Nie frakcjonowane acetylocelulozy z celuloz drzewnych wykazują przy stężeniu 0,25 g na 100 cm³ chloroformu lepkości

właściwe od 1,07 do 1,30, podczas gdy lepkość acetylocelulozy z lintersu jest wyższa, wynosi bowiem 1,72. Wynika stąd, że acetyloceluloza z lintersu, wzgl. sam linters składa się z cząstek o większej wielkości przeciętnej, niż acetyloceluloza z celuloz drzewnych, wzgl. te celulozy.

II

1) W dalszym ciągu zbadano celulozy merceryzowane (cztery gatunki celulozy drzewnej oraz celulozę bawełnianą) regenerowane z **d o j r z a ł e j** alkalicelulozy. Dla porównania zbadano również surowce wyjściowe.

Jak wiadomo, podczas dojrzewania alkalicelulozy zachodzi znaczna degradacja celulozy; okazało się, że degradacja ta (mierzona jako różnica lepkości właściwych trójacetylocelulozy z surowca i z produktu zdegradowanego w roztworach chloroformowych) jest tym silniejsza, im mniej zdegradowany jest surowiec. Względny spadek lepkości właściwej, wyrażony procentowo w stosunku do lepkości acetylocelulozy z surowca, jest prawie stały dla różnych celuloz i waha się około 50%.

Względna niejednorodność różnych surowców nie zmienia się jednoznacznie podczas procesu dojrzewania; w pierwszym przybliżeniu niejednorodność produktów zdegradowanych jest tego samego rzędu wielkości, jak niejednorodność surowców.

Podczas dojrzewania alkalicelulozy ulega zniszczeniu hipotetyczna ,,substancja nabłonkowa'', warunkująca przypuszczalnie powstawanie nierozpuszczalnej frakcji ,,zerowej'', ponieważ acetylocelulozy z produktów zdegradowanych (z jednym wyjątkiem) nie zawierają tej frakcji.

2) Zbadanie gotowego jedwabiu z jednego z surowców wykazało, że degradacja celulozy w produkcie gotowym jest jeszcze o ok. 40% dalej posunięta, niż w alkalicelulozie dojrzałej. Lepkości wszystkcih frakcyj (oprócz ostatniej silniej zdegradowanej) są prawie jednakowe. Niejednorodność względna jest tego samego rzędu wielkości, co niejednorodność celulozy w alkalicelulozie dojrzałej, a więc i w surowcu.

* * *

Zarządowi Tomaszowskiej Fabryki Sztucznego Jedwabiu wyrażamy na tym miejscu seredeczne podziękowanie za przyznanie zasiłku, który umożliwił wykonanie pracy niniejszej.

SUMMARY.

On non-homogeneity of different kinds of cellulose.

1. In order to estimate the non-homogeneity of different kinds of cellulose, the raw materials tested, viz. five different kinds of wood cellulose generally used for the manufacture of rayon as well as bleached linters were acetylated in such a manner as to avoid, as far as possible, degradation of the material; the obtained cellulose acetates were fractionated by adding gradually water to the solution in glacial acetic acid-acetone mixture, and the viscosities of chloroform solutions of so obtained fractional precipitates were measured.

2. The individual portions of cellulose acetate show considerable specific viscosity differences; the highest viscosity values were obtained for the second portions. The highest viscosity differences i. e. those between the second portion and the last one, were taken as measure of the non-homogeneity. The greatest degree of homogeneity has been ascertained in the case of the linters cellulose acetate, viz. the non-homogeneity amounted approximately to 12% of the maximum value for viscosity. The non-homogeneity of wood cellulose acetates was found to be from 35 to 80%.

3. There has been shown by repeated saponification and subsequent acetylation of two products that the relative degree of non-homogeneity slightly increases in result of the above operations. However, the order of magnitude remains the same as that of the product of the first acetylation. Thus, the degree of non-homogeneity of primary cellulose tested might be approximately the same as found for the cellulose acetate.

4. The specific viscosities of wood cellulose acetates, in chloroform solutions containing 0.25 g in 100 cc were found to be 1,07 to 1,30, while the viscosity of the linters cellulose acetate is higher, viz. 1,72. Consequently, the linters cellulose acetate, or linters itself, should consist of particles of larger size than wood cellulose acetates or cellulose.

II

1) Further, the mercerised cellulose (four kinds of wood cellulose, and one kind of cotton cellulose), which has been regenerated from the ripened alkali cellulose, has been investigated. At the same time analogous tests were carried out with the corresponding primary products.

It is known that during the ripening process of alkali cellulose a considerable degradation of cellulose takes place which increases with decreasing degradation of the primary cellulose; the degradation is defined in terms of the difference between the specific viscosities of chloroform solutions of cellulose acetate. The relative viscosity decrease, in per cent. of the viscosity of cellulose acetate prepared from the not ripened cellulose, remains nearly constant, and amounts to approx. 50%.

The variations of the relative non-homogeneity of different cellulose kinds due to the ripening process do not allow to draw precise conclusions; in the first approximation the non-homogeneity of the degraded and of the primary products is of the same order of magnitude.

During the ripening process the hypothetical ,,coating substance'', which probably entails the formation of insoluble part of the products, is destroyed, since the cellulose acetates obtained from the degraded products do not contain the insoluble portion, with the exception of one kind of wood cellulose.

2) The examination of the rayon from one kind of wood cellulose has shown that the degradation of the cellulose in the final product is about 40 per cent. greater than in ripened alkali cellulose. The viscosities of all portions, with the exception of the last one which is more degraded, are nearly equal. The relative non-homogeneity of cellulose in rayon is of the same order of magnitude as that in ripened alkali cellulose, consequently the same as that the of raw material.

---

# Uszlachetnianie zdyskwalifikowanych rektyfikatów I gatunku.

Le raffinage de l'alcool réctifié de première qualité disqualifié.

Inż. J. KRZYŻANOWSKI

Dyrekcja Państwowego Monopolu Spirytusowego — Biuro Badań

Nadeszło 4 kwietnia 1938

Wstęp.

Prace badawcze, idące w kierunku współdziałania pewnych prostych i tanich procesów fizyczno-chemicznych oraz chemicznych z procesem rektyfikacyjnym dały przemysłowi spirytusowemu szereg cennych zdobyczy w postaci polepszenia jakości a więc uszlachetnienia produktów spirytusowych. Z ważniejszych zastosowań można tutaj przytoczyć przedrektyfikacyjne chemiczne oczyszczanie spirytusu surowego za pomocą słabego roztworu $KMnO_4$[1]). Proces ten daje znaczny efekt analityczny oczyszczania surówki oraz wpływa na poprawę jakości i wzrost wydajności rektyfikatu. Pomocniczym procesem fizyczno-chemicznym, znajdującym techniczne zastosowanie do uszlachetniania rektyfikatów oraz wódek jest filtracja przez węgiel drzewny.

W zakresie uszlachetniania spirytusu surowego, wódek oraz rektyfikatów ogłoszono w ostatnich czasach szereg prac badawczych i patentów.

A. M. Werner[2]) poddawał wódkę i whisky działaniu słabego prądu zmiennego, przepuszczając je przez zbiorniki zaopatrzone w elektrody, sporządzone z węgla kostnego (72%), molibdenu (18%), wolframitu (7%) i węgla drzewnego dębowego (3%). Proces ten powoduje sztuczne starzenie.

Działanie węglem aktywnym na wódkę polepsza znacznie jej właściwości degustacyjne. Proces przeprowadza się w baterii filtrów warstwowych[3]).

Niemieckie Zakłady Monopolowe[4]) używają do polepszenia smaku spirytusu węgli drzewnych. Istota ich działania ma polegać na tym, że są one nośnikami tlenu, przez co powodują łagodność i miękkość smaku. Filtracja przez węgiel znajduje zastosowanie jedynie do wyrobu wyższych gatunków spirytusu.

Poprawę smaku rektyfikatu można osiągnąć przez wprowadzenie kwasów—oddzielonych od destylatu z cieczy alkoholowych i odpowiednio stężonych—do kolumny rektyfikacyjnej i zmieszanie ich z parami alkoholu. Zachodzący przy tym proces estryfikacji powoduje polepszenie smaku rektyfikatu[5]).

Według W. I. Schweitzera[6]) można powodować sztuczne starzenie napojów alkoholowych, poddając je elektrolizie w temperaturze nie przewyższającej 20°, najlepiej w 4°. Elektrody do tego celu wytwarza się z Al, Zn lub ze stopów tych metali.

H. Verlinden[7]) opatentował oleje oraz twarde i miękkie tłuszcze do usuwania z płynów alkoholowych substancji o nieprzyjemnym smaku. Spirytus skłóca się silnie z olejem lub tłuszczem, który następnie oddziela się przez filtrację.

Mariller i Desse[8]) badali wpływ dodatku $CaCl_2$ na destylację mieszanin alkoholu i wody, zawierających domieszki octanu etylu, octanu butylu, octanu amilu, fuzli i aldehydów. Stwierdzili oni, że dodatek soli wywiera dodatni wpływ na czystość rektyfikatu.

Prowadzone są również badania nad opracowaniem metod oczyszczania surówki spirytusowej za pomocą wymrażania w niskich temperaturach[9]).

Próby oczyszczania spirytusu surowego za pomocą węgla aktywnego[10]) wykazały, że zanieczyszczenia spirytusu ulegają tym

---

[1]) P. Reutin Brodilnaja prom. **12**, z. 6. 46 (1935). G. I. Fertman: *Chim. spirtowogo proizw.* (1936) str. 409.

[2]) Pat. amer. 2012365 (1935).

[3]) W. Sołowiew: Brodilnaja prom. **11**, z. 5,46, (1934).

[4]) Mahlow: Deut. Destilateur Ztg. **56**, 629, (1935).

[5]) Pat. franc. 790868 (1935).

[6]) Pat. amer. 2025674 (1935).

[7]) Pat. belg. 376778 (1935).

[8]) Bull. assoc. chim. sucr. dist. **53**, 984 (1936).

[9]) Spirtowaja prom. **10**, 61 (1936).

[10]) Chimie & industrie **31**, 989 (1935).

łatwiej absorbcji, im wyższy jest ich ciężar cząsteczkowy. Efekt oczyszczania zależy również od rozcieńczenia spirytusu. Jest on mianowicie wyższy dla roztworów rozcieńczonych, aniżeli dla spirytusu o dużej mocy.

I. Klimentow[11]) opracował metodę dozowania węgla aktywnego do oczyszczania spirytusu, opierając się na stwierdzeniu, że efekt oczyszczania jest tym wyższy, im mniejsza jest gęstość węgla.

E. Jurist i W. Green[12]) opatentowali azotany łatwo ulegających redukcji metali (Cu, Fe, Ag) do oczyszczania alkoholi: metylowego, etylowego, izopropilowego i butylowego. Alkohole uwalnia się od produktów utleniania za pomocą NaOH lub $Ca(OH)_2$.

W pracy niniejszej podjęto systematyczne próby uszlachetniania rektyfikatów I gatunku za pomocą najprostszych procesów fizyczno-chemicznych i chemicznych. Rektyfikaty te, mimo, że posiadają dostateczne własności analityczne, bardzo często nie odpowiadają normom degustacyjnym i ulegają na tej podstawie zdyskalifikowaniu. Przez powtórną rektyfikację takiego produktu otrzymuje się wprawdzie rektyfikat wyborowy, jednakże wspomniana okoliczność nie pozostaje bez wpływu na jego jakość i wydajność. Przy tym kontyngent rektyfikatu wyborowego jest ściśle ograniczony konsumcją wódek tego gatunku. Ten i szereg innych jeszcze względów powodują, że niska jakość rektyfikatów I gat., nie wytrzymująca ustalonych norm degustacyjnych, nastręcza gospodarce monopolu spirytusowego szereg bardzo poważnych trudności.

Opracowanie prostej i taniej metody otrzymywania z rektyfikatu zdyskwalifikowanego dobrego produktu I gat. jest przedmiotem przeprowadzonych w tej pracy badań. W ten sposób określony zakres pracy jest częścią obszerniejszego zagadnienia: ogólnego polepszenia rektyfikatów I gatunku i podniesienia przez to jakości wódek zwykłych.

W omówionym zakresie pracy zbadano wpływ niektórych procesów chemicznych oraz fizyczno-chemicznych na właściwości degustacyjne oraz zawartości tych składników ubocznych rektyfikatu, których ilość pod wpływem przeprowadzonego procesu mogła ulec zmianie. W badaniach tych określono mianowicie warunki i efekt uszlachetnienia rektyfikatów za pomocą: 1) filtracji przez węgiel drzewny, 2) skłócania powietrzem, 3) działania roztworem nadmanganianu potasu i skłócania powietrzem oraz 4) działania roztworem nadtlenku sodu i skłócania powietrzem.

---

11) Spirtowodocznaja prom. 14, z. 2, 26 (1936).

12) Pat. amer. 2075205 (1937).

## Część doświadczalna.

Do wszystkich przeprowadzonych w tej pracy doświadczeń użyto rektyfikatu o zdecydowanie nieodpowiednich właściwościach degustacyjnych, który mimo to analitycznie odpowiadał normom, ustalonym dla rektyfikatu I gat. Analiza tego produktu dała bowiem następujące wyniki:

| | |
|---|---|
| Moc w 15° w %% obj. | 96,0 |
| Aldehydy (jako $CH_3COH$) | 0,005 g/l alk. abs. |
| Kwasy (jako $CH_3COOH$) | 0,009 „ „ „ |
| Estry (jako $CH_3COOC_2H_5$) | 0,045 „ „ „ |
| Fuzle (jako $C_5H_{11}OH$) | 0,005 „ „ „ |
| Sucha pozostałość po odparowaniu | 0,005 „ „ „ |
| Próba Langa | 30 minut |

Ocena degustacyjna:

Smak . . . . . . . . . . . . . 1
Zapach . . . . . . . . . . . . 1

Ocenę degustacyjną wyrażano w stopniach porównawczych według następującej skali:

| | |
|---|---|
| Rektyfikat nie odpowiadający normom minimalnym (zdyskwalifikowany) | 1 |
| Rektyfikat poprawiony | 2 |
| Rektyfikat graniczny I gat. | 3 |
| Normalny rektyfikat I gat. | 4 |

Przytoczona skala właściwości degustacyjnych wskazuje, że im wyższej jakości jest badany produkt, tym wyższą liczbą wyraża się jego ocenę degustacyjną. Ledwie wyczuwalne różnice między poszczególnymi próbkami z różnych seryj doświadczeń opatrujemy znakiem + gdy badana próbka jest nieco lepsza, znakiem — gdy otrzymany produkt jest nieco gorszy, niż to odpowiada danej liczbie degustacyjnej.

### 1) Wpływ filtracji przez węgiel drzewny.

Do filtracji rektyfikatu zastosowano aparaturę szklaną działającą analogicznie do węglownika fabrycznego, służącego do filtracji wódek. Urządzenie filtracyjne składało się ze zbiornika napełnionego badanym rektyfikatem, filtra z węglem drzewnym i odbieralnika przesączu. Dopływ rektyfikatu do filtra oraz odpływ przesączu do odbieralnika regulowano za pomocą kurków, wlutowanych do rurek przelewowych.

Stałe ciśnienie hydrodynamiczne w zbiorniku górnym, z którego rektyfikat spływał do filtra, utrzymywano za pomocą urządzenia według patentu P. M. S.[13]). Urządzenie to oparte na zjawisku znanym w fizyce pod nazwą „bani Herona" tworzy rurka z obydwu stron otwarta, wprowadzona do szczelnie zamkniętego zbiornika i zanurzona do odpowiedniej głębokości w znajdującej się w nim cieczy. Wielkość ciśnienia hydrodynamicznego zależy wówczas tylko od gru-

---

13) Pat pol. 24380 (1937).

bości warstwy cieczy między wylotem rurki odprowadzającej rektyfikat i końcem rurki wprowadzonej do zbiornika. Stała grubość tej warstwy warunkuje stałość ciśnienia, pod którym filtrowany rektyfikat przepływa, a więc i stałą szybkość przepływu, wyregulowaną za pomocą kurka.

W tej części doświadczeń zbadano wpływ filtracji rektyfikatu przez węgiel drzewny na jego właściwości degustacyjne i zawartość produktów ubocznych: aldehydów, fuzli, suchej pozostałości po odparowaniu, estrów, ogólnej kwasowości (*p*H) oraz na czas trwania próby L a n g a.

Szybkość filtracji, mierzona w litrach rektyfikatu przepływającego przez 1 kg węgla w ciągu godziny, wynosiła początkowo 1,4 l/kg godz. Szybkość tę, po ustaleniu się właściwości degustacyjnych rektyfikatu, zmieniano od 0,7 do 1,5 l/kg godz. Całkowita objętość rektyfikatu, przefiltrowanego przez 0,7 kg ładunek węgla w filtrze w ciągu nieprzerwanej 66 godzinnej filtracji, wynosiła 60 litrów.

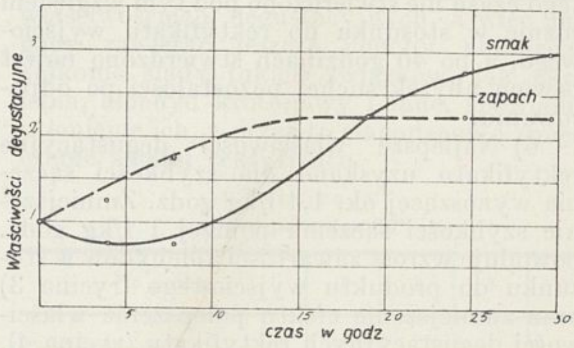
Badanie wpływu szybkości filtracji rektyfikatu na jego właściwości analityczno-degustacyjne na jednym ładunku węgla i otrzymane w tym względzie wyniki nie mogą budzić wątpliwości, gdyż aktywność węgla nie uległa w czasie badań dostrzegalnym zmianom. Świadczy o tym fakt, że po doprowadzeniu w końcu doświadczeń szybkości sączenia do stanu początkowego, otrzymany przesącz nie różnił się pod względem degustacyjnym od przesączu początkowego po ustaleniu się właściwości degustacyjnych.

Za wskazówkę do określenia granic właściwości aktywnych węgla drzewnego przyjęto normę zużycia węgla do filtracji wódek. Zużycie to wynosi 0,33 kg na hl wódki, czyli ok. 0,70 kg na hl rektyfikatu. W stosunku do tej normy w wykonanych doświadczeniach wykorzystano zaledwie w 60% właściwości aktywne węgla.

Z uzyskanych wyników przedstawionych w tablicy 1 wyprowadzono następujące wnioski:

1) W ciągu pierwszych 20 godzin filtracji stwierdzono w badanym rektyfikacie znaczny wzrost zawartości fuzli (5 do 10 mg) oraz suchej pozostałości po odparowaniu (z 5 do ok. 14 mg l. alk. abs.). Właściwości smakowe rektyfikatu uległy początkowo pewnemu pogorszeniu. Wzrost zawartości fuzli jest niewątpliwie pozorny i tłumaczy się wymywaniem przez rektyfikat pewnych rozpuszczalnych składników organicznych węgla drzewnego, które, podobnie jak fuzle, z kwasem siarkowym i aldehydem salicylowym dają reakcję barwną.

2) Po 25-godzinnej filtracji otrzymano rektyfikat, który pod względem smakowym odpowiadał produktowi prawie granicznemu. Natomiast zapachowo był gorszy, niż rektyfikat graniczny.



Ryc. 1.

3) Po upływie 30 godzin właściwości smakowe uległy dalszemu polepszeniu już tylko w ledwie wyczuwalnym stopniu. Za-

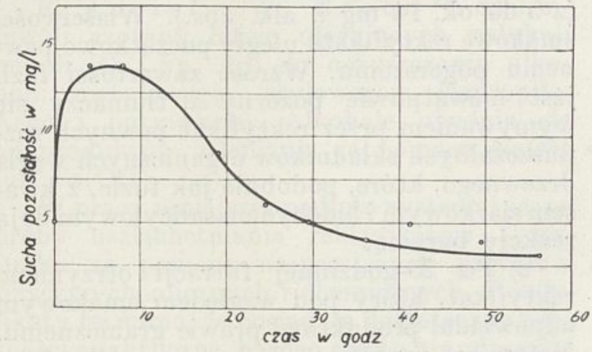
T a b l i c a 1.

| Nr próby | Czas filtracji | Objętość przesączu l | Szybkość filtracji | Ocena degustacyjna | | Aldehydy (jako $CH_3CHO$) | Fuzle (jako $C_5H_{11}OH$) | Sucha pozostałość po odparowaniu | Estry (jako $CH_3COOC_2H_5$) | Czas trwania próby Langa w min. | *p*H |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | smak | zapach | g/l alk. abs. | | | | | |
| 1 | 3 h 50′ | 3,7 | 1,38 | 1 — | 1 + | 0,005 | 0,01 | 0,014 | — | 43 | 5,2 |
| 2 | 7 h 45′ | 7,5 | 1,37 | 1 — | 2 — | 0,004 | 0,01 | 0,015 | 0,045 | 43 | 5,2 |
| 3 | 18 h 50′ | 18,1 | 1,38 | 2 + | 2 + | 0,004 | 0,008 | 0,009 | 0,059 | 43 | 5,3 |
| 4 | 24 h 30′ | 23,8 | 1,43 | 3 — | 2 + | 0,004 | 0,004 | 0,006 | 0,059 | 40 | 5,2 |
| 5 | 29 h 30′ | 28,7 | 1,40 | 3 | 2 + | 0,004 | 0,005 | 0,005 | 0,068 | 43 | 5,2 |
| 6 | 36 h 15′ | 32,7 | 0,68 | 2 + | 2 — | 0,006 | 0,004 | 0,004 | 0,059 | 45 | 5,3 |
| 7 | 41 h 15′ | 35,9 | 0,91 | 3 — | 2 | 0,005 | 0,005 | 0,003 | 0,068 | 45 | 5,2 |
| 8 | 49 h 30′ | 42,4 | 1,23 | 3 | 2 | 0,004 | 0,004 | 0,004 | 0,068 | 44 | 5,2 |
| 9 | 56 h 30′ | 49,4 | 1,43 | 3 + | 2 + | 0,004 | 0,003 | 0,003 | 0,068 | 43 | 5,3 |
| 10 | 66 h 30′ | 60,2 | 1,54 | 3 | 2 | 0,004 | 0,004 | 0,003 | 0,068 | 44 | 5,2 |

pach rektyfikatu od 18 do 30 godzin filtracji wyczuwalnej zmianie nie uległ, pozostając ciągle nieodpowiednim (wykres na rycinie 1).

4) Od 40 do 66 godziny właściwości degustacyjne rektyfikatu nie uległy wyczuwalnym zmianom.

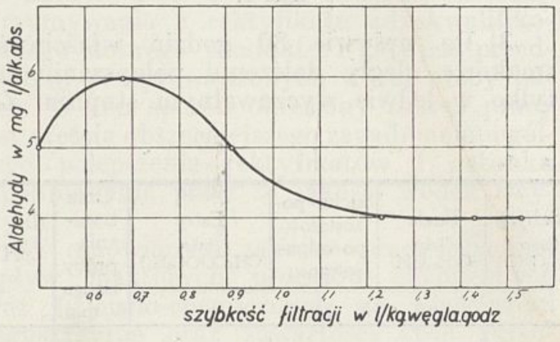
5) Wzrost suchej pozostałości po odparowaniu zaznaczył się tylko w ciągu pierwszych 20 godzin filtracji (rycina 2). Po upływie




Ryc. 2.

tego czasu nie stwierdzono pod tym względem różnic w stosunku do rektyfikatu wyjściowego, a po 40 godzinach stwierdzono nawet pewien ubytek suchej pozostałości po odparowaniu.

6) Najlepsze właściwości degustacyjne rektyfikatu uzyskano dla szybkości sączenia wynoszącej ok. 1,4 l/kg godz. Zmniejszenie szybkości sączenia poniżej 1 l/kg godz. powoduje wzrost zawartości aldehydów w stosunku do produktu wyjściowego (rycina 3) oraz zmniejszenie efektu polepszenia właściwości degustacyjnych rektyfikatu (rycina 4).

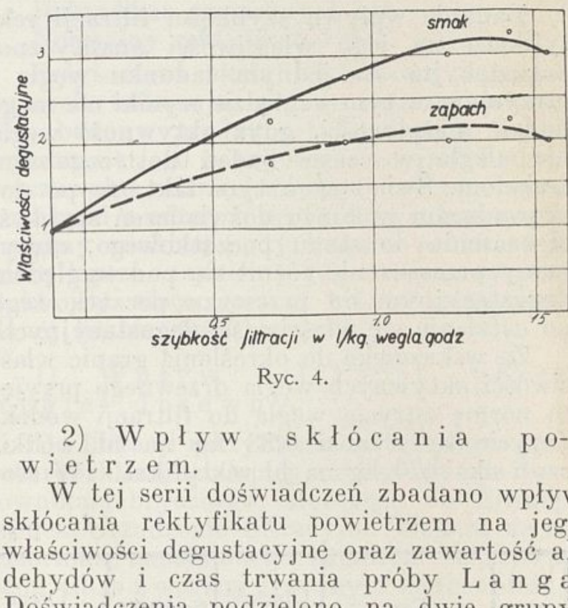



Ryc. 3.

7) Stwierdzono, że polepszenie właściwości degustacyjnych rektyfikatu nie łączy się w żaden wyraźny sposób ze zmianą zawartości fuzli, aldehydów, suchej pozostałości oraz ogólnej kwasowości. Zawartość bowiem tych składników, praktycznie rzecz biorąc, nie ulega przy tym zmianie. Natomiast czas trwania próby L a n g a oraz zawartość estrów w rektyfikacie ulegają po filtracji przez węgiel zupełnie wyraźnej zmianie. Czas trwania próby L a n g a wzrasta mianowicie z 30 min. (próba rektyfikatu użytego do badań) do przeciętnie 43 min. Zawartość estrów wzrasta o przeciętnie 20 mg/l. Jednakże zarówno wzrost czasu trwania próby L a n g a, jak również i wzrost zawartości estrów nie różnią się praktycznie w poszczególnych próbach, których właściwości degustacyjne wahają się w bardzo szerokich granicach.

Ogólną kwasowość, a więc zawartość kwasów organicznych i $CO_2$, określono tutaj za pomocą wykładnika stężenia jonów wodorowych ($p$H). Zmiany tej kwasowości, jak to już wspomniano, nie wykraczają poza granice błędu doświadczalnego.

8) W n i o s e k o g ó l n y. Filtracja rektyfikatu przez węgiel drzewny powoduje znaczną poprawę jego właściwości degustacyjnych: łagodzi i zmiękcza smak, dając pod względem smakowym z rektyfikatu zdecydowanie nieodpowiedniego—produkt graniczny I gat. Natomiast w znacznie mniejszym stopniu wpływa filtracja na zapach rektyfikatu.




Ryc. 4.

2) W p ł y w s k ł ó c a n i a p o w i e t r z e m.

W tej serii doświadczeń zbadano wpływ skłócania rektyfikatu powietrzem na jego właściwości degustacyjne oraz zawartość aldehydów i czas trwania próby L a n g a. Doświadczenia podzielono na dwie grupy. Pierwszą grupę doświadczeń przeprowadzono w 20°, drugą w 50°. Czas skłócania powietrzem w 20° zmieniano co 20 minut w granicach od 30 do 90 minut. W 50° — co 15 minut w granicach od 20 do 60 minut. W drugiej grupie badano również zmiany zawartości kwasów i estrów.

Aparatura do skłócania rektyfikatu powietrzem składała się z okrągłodennej kolby, do której wlewano rektyfikat, zaopatrzonej w bełkotkę szklaną do powietrza, termometr i sześciokulkową chłodnicę zwrotną. Powietrze tłoczono za pomocą pompy wodnej poprzez płuczkę z 40% KOH. Oddestylowany z powietrzem alkohol przepuszczano przez płuczkę z wodą destylowaną.

Z oznaczonej zawartości alkoholu w płuczce obliczano jego straty w %% obj.

Obliczone w ten sposób straty są ścisłe jedynie dla wykonanych doświadczeń; dla procesu skłócania rektyfikatu powietrzem w skali technicznej posiadają one jedynie wartość orientacyjną. Straty alkoholu w procesie skłócania zależą bowiem poza temperaturą: od stosunku objętości powietrza przepuszczanego przez rektyfikat w jednostce czasu do objętości rektyfikatu, od stanu ,,rozpylenia'' powietrza w rektyfikacie i od konstrukcji chłodnicy. Trudność wytworzenia w skali laboratoryjnej warunków zbliżonych pod tym względem do technicznych była powodem, że w doświadczeniach pominięto pomiar objętości przepuszczanego powietrza. We wszystkich jednak próbach tłoczono powietrze pod stałym ciśnieniem, warunkującym jednostajność i równomierność jego strumienia. Rezultaty doświadczeń zestawiono w tablicach 2 i 3.

Z danych, zawartych w tych tablicach wynika, że:

1) Skłócanie rektyfikatu powietrzem w zwykłej temperaturze powoduje bardzo nieznaczną poprawę zapachu i pogarsza właściwości smakowe rektyfikatu, czyniąc go bardziej ostrym i gorzkim.

2) Zabieg ten nie powoduje zmiany zawartości aldehydów, ani też czasu trwania próby Langa.

3) Skłócanie rektyfikatu powietrzem w 50° powoduje poprawę zapachu i nieznaczne polepszenie smaku, który równocześnie zmienia się na bardziej ostry.

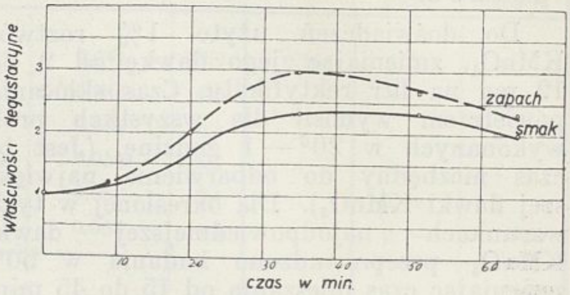
4) Po 35 min. skłócania w 50° otrzymuje się pod względem zapachowym produkt graniczny. Natomiast smak rektyfikatu staje się bardziej ostry i gorzkawy, tak, że pod

Tablica 2.
**Temperatura 20°**

| Nr próby | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| Czas skłócania powietrzem w minutach . . . . . | 30 | 50 | 70 | 90 |
| Aldehydy (jako $CH_3COH$) g/l alk. abs. . . . . . | 0,004 | 0,004 | 0,005 | 0,005 |
| Próba Langa . . . . . . | 32 | 30 | 30 | 31 |
| Ocena degustacyjna : | | | | |
| Smak . . . . . . . . . . | 1 — | 1 | 1 — | 1 — |
| Zapach . . . . . . . . . | 1 + | 2 | 2 + | 2 + |
| Ztraty alkoholu w %% obj. | 0,18 | 0,32 | 0,41 | 0,55 |

tym względem jest on gorszy od produktu granicznego. Zawartość aldehydów ulega przy tym zmniejszeniu z 5 do 3 mg/l. Zmiany zawartości kwasów, estrów, oraz czasu trwania próby Langa znaczenia praktycznego nie posiadają. Straty rektyfikatu w ciągu 35 min. skłócania w tej temperaturze wynoszą 0,38 % obj. Na ogół straty są proporcjonalne do czasu skłócania.

5) Dłuższe skłócanie rektyfikatu w 50° pogarsza jego smak i zapach (wykres na rycinie 5).




Ryc. 5.

4) Wpływ środków utleniających.

Przesłanką kierującą w zastosowaniu środków utleniających do uszlachetniania rektyfikatów jest pogląd, że działanie utleniające na rektyfikat, o odpowiednich właściwościach degustacyjnych, a więc mogący zawierać jeszcze choćby najbardzej znikome ślady takich związków, jak akroleina, aldehyd krotonowy i inne, spowoduje utlenienie ich, a przez to złagodzenie i zmiękczenie smaku rektyfikatu.

Tablica 3.
**Temperatura 50°**

| Nr próby | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|
| Czas skłócania powietrzem w minutach . . . . . | 20 | 35 | 50 | 65 |
| Aldehydy (jako $CH_3COH$) g/l alk. abs. . . . . . | 0,005 | 0,003 | 0,003 | 0,003 |
| Kwasy (jako $CH_3COOH$) g/l alk. abs. . . . . . . | 0,006 | 0,009 | 0,009 | 0,009 |
| Estry (jako $CH_3COOC_2H_5$) g/l alk. abs. . . . . . . | 0,045 | 0,041 | 0,041 | 0,050 |
| Próba Langa . . . . . | 32 | 32 | 31 | 31 |
| Ocena degustacyjna: | | | | |
| Smak . . . . . . . . . . | 2 — | 2 + | 2 + | 2 — |
| Zapach . . . . . . . . . | 2 | 3 | 3 — | 2 + |
| Straty alkoholu w %% obj. | 0,18 | 0,38 | 0,44 | 0,50 |

Jako środków utleniających użyto nadmanganianu potasu i nadtlenku sodu. Słaby roztwór $KMnO_4$ stosuje się, jak to zaznaczono na wstępie, do przedrektyfikacyjnego oczyszczania surówki, które wpływa na polepszenie jakości rektyfikatu. Jeśli chodzi o nadtlenek sodu, to nie był on dotychczas w tej dziedzinie badań stosowany.

Tę serię doświadczeń podzielono na dwie części: w pierwszej zbadano wpływ nadmanganianu potasu, w drugiej zaś wpływ

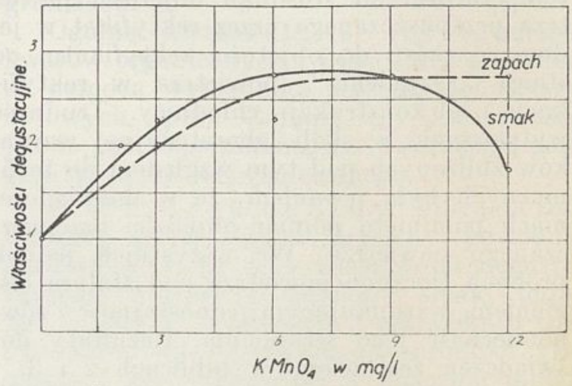
nadtlenku sodu na efekt uszlachetnienia rektyfikatu. Wszystkie doświadczenia przeprowadzono za pomocą aparatury stosowanej w poprzedniej serii doświadczeń.

a) Wpływ nadmanganianu potasu.

Do doświadczeń użyto 1% roztwór $KMnO_4$, zmieniając jego dawkę od 2 do 12 mg na litr rektyfikatu. Czas skłócania powietrzem wynosił dla wszystkch prób wykonanych w 20° — 1 godzinę. (Jest to czas niezbędny do odbarwienia największej dawki $KMnO_4$). Dla określonej w tych warunkach najodpowiedniejszej dawki $KMnO_4$ przeprowadzono badania w 50°, zmieniając czas mieszania od 15 do 45 min. We wszystkich próbach roztwór $KMnO_4$ wkraplano do skłócanego rektyfikatu, powodując w ten sposób natychmiastowe wymieszanie reagentów. We wszystkich próbach określono wpływ badanej dawki $KMnO_4$ w danych warunkach temperatury i czasu skłócania, na właściwości degustacyjne rektyfikatu i zawartość w nim produktów ubocznych: aldehydów, kwasów i estrów. Rezultaty doświadczeń, podane w tablicy 4, wskazują, że:

1) Dawka $KMnO_4$, wynosząca 9 mg/l i 1 godz. skłócanie rektyfikatu powietrzem w zwykłej temperaturze (20°), powoduje polepszenie jego właściwości degustacyjnych. Uszlachetniony jednakże w ten sposób rektyfikat jest zarówno pod względem smakowym jak również i zapachowym produktem ledwie granicznym (wykres na rycinie 6). W tych warunkach zawartość aldehydów oraz kwasów zmianie nie ulega. Natomiast zawartość estrów ulega zwiększeniu z 45 do 63 mg/l. Zwiększenie dawki $KMnO_4$ do 12 mg/l powoduje pogorszenie właściwości degustacyjnych rektyfikatu oraz wzrost zawartości aldehydów do 6 mg/l i estrów do 74 mg/l.

2) Wzrost temperatury procesu do 50° przy zachowaniu optymalnej dawki $KMnO_4$, powoduje pogorszenie właściwości degustacyjnych rektyfikatu (gorzki smak) oraz wzrost zawartości aldehydów do 7 mg/l i estrów do ok. 74 mg/l.




Ryc. 6.

3) Jeżeli proces skłócania rektyfikatu z $KMnO_4$ prowadzić w zwykłej temperaturze, to powstaje bardzo subtelna, opalizująca zawiesina tlenku manganu, która dopiero po upływie ok. 1 godziny od ukończenia 1 godz. skłócania ulega w takim stopniu koagulacji, że można ją odfiltrować. W 50° wytrąca się odrazu osad w postaci kłaczkowatej, nawet w przypadku tylko 15 min. skłócania.

4) Straty alkoholu, który oddestylował z powietrzem poprzez 6-kulkową chłodnicę zwrotną w ciągu godzinnego skłócania w 20° wynoszą ok. 0,40% obj. W 50° takie same straty powstają już po 45 min. skłócaniu. Liczby te są naogół zgodne ze stratami oznaczonymi w poprzedniej serii doświadczeń i świadczą o równomierności strumienia powietrza przepuszczanego przez rektyfikat.

Tablica 4.

| Nr próby | Czas skłócania powietrzem w minutach | Temperatura | $KMnO_4$ g/l | Aldehydy (jako $CH_3CHO$) g/l | Kwasy (jako $CH_3COOH$) g/l | Ekstry (jako $CH_3COOC_2H_5$) g/l | Straty alkoholu w %% obj. | Ocena degustacyjna Smak | Ocena degustacyjna Zapach |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 60 | | 0,002 | 0,005 | 0,009 | 0,045 | | 2 | 2 — |
| 2 | 60 | | 0,003 | 0,004 | 0,009 | 0,050 | | 2 + | 2 |
| 3 | 60 | 20° | 0,006 | 0,005 | 0,012 | 0,068 | 0,38 | 3 — | 2 + |
| 4 | 60 | | 0,009 | 0,005 | 0,009 | 0,063 | | 3 — | 3 — |
| 5 | 60 | | 0,012 | 0,006 | 0,009 | 0,074 | | 2 — | 3 — |
| 6 | 15 | | 0,009 | 0,006 | 0,009 | 0,068 | 0,10 | 2 + | 3 — |
| 7 | 30 | 50° | 0,009 | 0,007 | 0,012 | 0,079 | 0,25 | 2 | 3 — |
| 8 | 45 | | 0,009 | 0,007 | 0,012 | 0,079 | 0,40 | 2 — | 3 |

Tablica 5.

| Nr próby | Czas skłócania powietrzem w minutach | Tpmperatura °C | $Na_2O_2$ | Aldehydy (jako $CH_3CHO$) | Kwasy (jako $CH_3COOH$) | Estry (jako $CH_3COOC_2H_5$) | pH | Straty alkoholu %% obj. | Ocena degustacyjna | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | g/l alk. abs. | | | | | | smak | zapach |
| 1 | 30 | 18 | 0,006 | 0,004 | 0,009 | 0,041 | 5,9 | 0,16 | 2 + | 2 |
| 2 | 30 | 18 | 0,012 | 0,003 | 0,006 | 0,045 | 6,0 | „ | 3 | 3 — |
| 3 | 30 | 18 | 0,018 | 0,003 | 0,003 | 0,055 | 6,1 | „ | 3 — | 3 — |
| 4 | 30 | 18 | 0,025 | 0,004 | lekko alkaliczny | 0,059 | 6,2 | „ | 3 | 2 + |
| 5 | 30 | 18 | 0,031 | 0,005 | „ | 0,068 | 6,4 | „ | 2 + | 2 |
| 6 | 30 | 18 | 0,038 | 0,006 | „ | 0,068 | 6,5 | „ | 2 — | 1 + |
| 7 | 30 | 35 | 0,012 | 0,003 | 0,006 | 0,041 | 6,0 | 0,17 | 3 — | 3 — |
| 8 | 30 | 50 | 0,012 | 0,002 | 0,006 | 0,045 | 6,0 | 0,21 | 3 | 3 — |
| 9 | 30 | 60 | 0,012 | 0,002 | 0,003 | 0,055 | 6,0 | 0,25 | 3 — | 3 |
| 10 | 15 | 50 | 0,012 | 0,003 | 0,009 | 0,041 | 6,0 | 0,10 | 3 + | 3 |
| 11 | 45 | 50 | 0,012 | 0,002 | 0,006 | 0,059 | 6,0 | 0,35 | 3 — | 3 — |

b) Wpływ nadtlenku sodu.

W tej grupie doświadczeń zbadano wpływ nadtlenku sodu na właściwości degustacyjne rektyfikatu i zawartość w nim produktów ubocznych: aldehydów, kwasów, estrów oraz na kwasowość ogólną (kwasy organiczne wraz z zaabsorbowanym $CO_2$) określoną za pomocą wykładnika stężenia jonów wodorowych (*p*H).

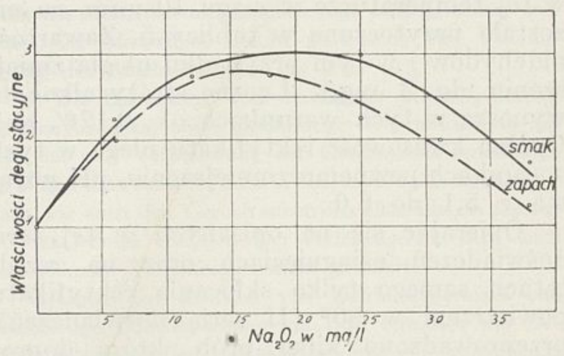
Do badań sporządzono wodny roztwór nadtlenku, którego 1 cm³ odpowiadał 12 mg $Na_2O_2$. W roztworze takim nadtlenek sodu rozpada się, jak wiadomo, na ług sodowy i nadtlenek wodoru — środek silnie utleniający.

Doświadczenia tej serii przeprowadzono podobnie jak badania wpływu nadmanganianu potasu. Polegały one na wprowadzeniu do rektyfikatu, o określonej temperaturze i skłócanego powietrzem, określonej dawki $Na_2O_2$, którą zmieniano od 6 do 40 mg na litr. Zbadano również jak wpływa na efekt uszlachetniania temperatura procesu i czas skłócania.

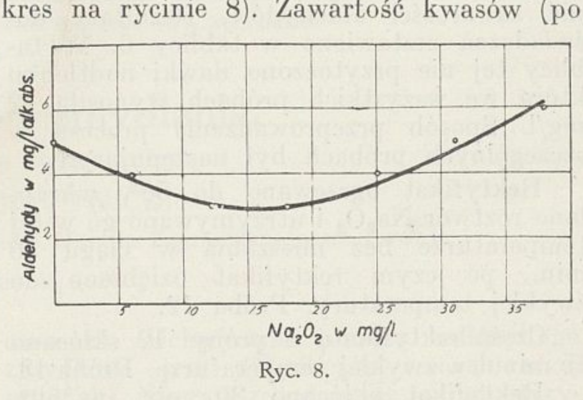
Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń, których wyniki zestawiono w tablicy 5, stwierdzono, że:

1) Proces przeprowadzony w zwykłej temperaturze (18°), powoduje znaczną poprawę właściwości smakowych, w mniejszym zaś stopniu właściwości zapachowych (zapach łagodny, ale daje się w nim wyczuć jeszcze pewna obcość). Zależność właściwości degustacyjnych rektyfikatu od dodatku $Na_2O_2$ ilustruje wykres na rycinie 7.

2) Dawka nadtlenku wynosząca 12 mg/l i 30 min. skłócanie rektyfikatu w zwykłej temperaturze pozwala osiągnąć pod względem smakowym produkt graniczny I gat.- pod względem zapachowym prawie graniczny. W tych warunkach zawartość aldehydów ulega zmniejszeniu z 5 do 3 mg (wykres na rycinie 8). Zawartość kwasów (po odpędzeniu $CO_2$) oraz estrów nie ulega przy tym zmianie wykraczającej poza granice błędu doświadczalnego.



Ryc. 7.



Ryc. 8.

3) Począwszy od dawki wynoszącej 25 mg $Na_2O_2$ na l, rektyfikat po odpędzeniu $CO_2$ jest lekko alkaliczny ($pH \cong 8,3$). Zawartość estrów, oznaczona w tych warunkach, ulega dość znacznemu wzrostowi. Należy tutaj uwzględnić, że pewna ilość estrów mogła ulec zmydleniu od NaOH powstałego z rozkładu $Na_2O_2$.

4) Badania jakościowe roztworem kwasu tytanowego w kwasie siarkowym wykazały, że rektyfikat, począwszy od 25 mg dawki $Na_2O_2$, zawierał po 30 min. skłócaniu ślady nadtlenku wodoru, co świadczy że środek ten reaguje z rektyfikatem oraz z jego produktami ubocznymi dość powolnie.

5) Podwyższenie temperatury procesu do 50° powoduje dalsze polepszenie właściwości degustacyjnych rektyfikatu. Jednakże posiada on jeszcze wyczuwalny, choć krótkotrwały, obcy zapach.

6) Dane tablicy 5 wskazują, że najlepsze właściwości degustacyjne, bo odpowiadające zarówno pod względem smaku, jak również i zapachu produktowi granicznemu, posiada próba 10. Próbę tę otrzymano w ten sposób, że po 15 min. skłócania rektyfikatu w 50° ochłodzono go do zwykłej temperatury (ok. 18°) i ponownie skłócano go w tej temperaturze w ciągu 10 min., co nie zostało przytoczone w tablicy 5. Zawartość aldehydów i w tym przypadku uległa zmniejszeniu do 3 mg/l. Łączne straty alkoholu wynoszą w tych warunkach ok. 0,17% obj. Ogólna kwasowość rektyfikatu ulega w tych warunkach pewnemu zmniejszeniu, pH wzrasta z 5,1 do 6,0.

Opierając się na opisanych w tej serii doświadczeń osiągnięciach oraz na rezultatach samego tylko skłócania rektyfikatu powietrzem w 50° (II seria doświadczeń), przeprowadzono kilka prób, które doprowadziły z jednej strony do osiągnięcia jeszcze lepszych efektów uszlachetnienia, z drugiej zaś — do wyjaśnienia, co jest istotnym czynnikiem powodującym zmniejszenie zawartości aldehydów. Rezultaty doświadczeń zestawiono w tablicy 6. W tablicy tej nie przytoczono dawki nadtlenku która we wszystkich próbach wynosiła 12 mg/l. Sposób przeprowadzenia procesu w szczególnych próbach był następujący:

Rektyfikat ogrzewano do 50°, wkraplano roztwór $Na_2O_2$ i utrzymywano go w tej temperaturze bez mieszania w ciągu 30 min., po czym rektyfikat oziębiono do zwykłej temperatury. Próba 12.

Część rektyfikatu z próby 12 skłócano 15 minut w zwykłej temperaturze. Próba 13.

Rektyfikat skłócano 30 min. w 50°, dodawano środka utleniającego i przerywano skłócanie, utrzymując go w tej ciepłocie w ciągu 30 min. Próba 14.

W próbie 15 najpierw ogrzewano rektyfikat, zawierający wprowadzony w zwykłej temperaturze nadtlenek, do 60° i utrzymywano go w niej w ciągu 30 min. Po upływie tego czasu obniżono temperaturę do 50° i skłócano go z powietrzem w ciągu 10 min.

Z danych tablicy 6 wynikają następujące wnioski:

1) Samo ogrzewanie rektyfikatu z dodatkiem 12 mg $Na_2O_2$/l w ciągu 30 min. w 50° bez równoczesnego skłócania powietrzem powoduje zmniejszenie zawartości aldehydów z 5 do 2 mg/l.

Tablica 6.

| Nr próby | Aldehydy (jako $CH_3COH$) | Kwasy (jako $CH_3COOH$) | Estry (jako $CH_3COOC_2H_5$) | Ocena degustacyjna | |
|---|---|---|---|---|---|
| | g/l | | | Smak | Zapach |
| 12 | 0,002 | 0,009 | 0,068 | 3 + | 3 — |
| 13 | 0,002 | 0,009 | 0,068 | 3 | 3 — |
| 14 | 0,002 | 0,009 | 0,068 | 4 | 3 |
| 15 | 0,002 | 0,009 | 0,073 | 3 | 3 — |

2) Najlepsze rezultaty pod względem degustacyjnym warunkuje następujący sposób przeprowadzania procesu: Do rektyfikatu skłócanego powietrzem w ciągu 30 min. w 50° dodaje się nadtlenek w ilości 12 mg/l, następnie przerywa się skłócanie i utrzymuje się rektyfikat w tej ciepłocie w ciągu 30 minut. W ten sposób ze zdecydowanie nieodpowiedniego rektyfikatu otrzymuje się produkt posiadający dobry smak i graniczny zapach[14]). Zawartość aldehydów ulega przy tym zmniejszeniu z 5 do 2 mg. Straty alkoholu w tym procesie wynoszą ca 0,20% obj.


### Streszczenie

Zbadano warunki i efekt uszlachetniania rektyfikatu za pomocą następujących procesów: 1, filtracji przez węgiel drzewny; 2, skłócania powietrzem; 3, działania rozcieńczonym roztworem $KMnO_4$ i skłócania powietrzem oraz 4, działania roztworem nadtlenku sodu i skłócania powietrzem.

W przeprowadzonych doświadczeniach określono wpływ każdego z wyszczególnionych procesów na właściwości degustacyjne oraz zawartość tych składników ubocznych rektyfikatu, których ilość pod wpływem przeprowadzonego procesu mogła ulec zmianie. Do wszystkich doświadczeń użyto jednego rektyfikatu o zdecydowanie nieodpowiednich właściwościach degustacyjnych. Z wyników dokonanych badań wyprowadzono następujące wnioski ogólne:


[14]) Degustowała p. Helena Wąsikowa.

1. Filtracja rektyfikatu przez węgiel drzewny powoduje znaczną poprawę jego właściwości degustacyjnych. Łagodzi i zmiękcza smak, dając pod tym względem z rektyfikatu zdecydowanie nieodpowiedniego— produkt graniczny I gat. Natomiast w znacznie mniejszym stopniu wpływa filtracja na zapach rektyfikatu.

2) Skłócanie rektyfikatu powietrzem w 50° powoduje dość znaczną poprawę jego właściwości zapachowych oraz nieznaczne polepszenie smaku. Za pomocą tego procesu można otrzymać produkt graniczny; jednakże tylko pod względem zapachowym, gdyż pod względem smakowym rektyfikat pozostaje nieodpowiednim, stając się zbyt ostrym i gorzkim. Proces ten pozwala również osiągnąć zmniejszenie aldehydów o ok. 40%.

3) Działanie na rektyfikat rozcieńczonym roztworem $KMnO_4$ i równoczesne skłócanie go powietrzem powoduje polepszenie właściwości degustacyjnych rektyfikatu. W ten sposób uzyskać można zarówno pod względem smakowym, jak również i zapachowym, ledwie graniczny produkt I gat. W optymalnych warunkach zawartość aldehydów nie ulega przy tym zmianie.

4) Pod wpływem działania roztworu nadtlenku sodu i skłócania powietrzem ulegają właściwości degustacyjne rektyfikatu bardzo znacznej poprawie. Proces ten[15]) pozwala uzyskać — ze zdecydowanie nieodpowiedniego rektyfikatu — pod względem smakowym dobry, a pod względem zapachowym graniczny produkt I gat. Zawartość aldehydów ulega przy tym zmniejszeniu o ok 60%.


ZUSAMMENFASSUNG.

Über die Verbesserung von disqualifizierten Spiritus-Rektifikaten I Sorte.

Es wurden folgende Massnahmen auf die Bedingungen und den Erfolg der Verbesserung hin geprüft: 1) Filtrieren über Holzkohle 2) Durchmischung mit Luft. 3) Einwirkung einer verdünnten $KMnO_4$-Lösung unter gleichzeitiger Durchmischung mit Luft, 4) Einwirkung einer Lösung von Natriumsuperoxyd unter Durchmischung mit Luft.

Bei der Durchführung der Versuche wurde der Einfluss jeder der aufgezählten Massnahmen auf die Geschmackseigenschaften sowie den Gehalt des Rektifikats an solchen Bestandteilen geprüft, deren Menge unter den obwaltenden Verhältnissen sich voraussichtlich hätte ändern können. Zu allen Versuchen wurde ein und dasselbe Rektifikat, mit ausgesprochen unzulänglichen Geschmackseigenschaften genommen.

Die Resultate der Prüfung führen zu folgenden Schlüssen:

1) Das Filtrieren des Rektifikats über Holzkohle hat eine bedeutende Verbesserung seiner Geschmackseigenschaften zur Folge. Der Geschmack wird gelinder, und in dieser Hinsicht wird das ausgesprochen unzulängliche Rektifikat zu einem Grenzprodukt I-Sorte. Weit weniger wirksam dagegen erweist sich das Filtrieren gegenüber den Geruchseigenschaften des Rektifikats.

2) Die Durchmischung des Rektifikats mit Luft bei 50° zieht eine ziemlich bedeutende Verbesserung seines Geruchs, dagegen nur eine unbedeutende Verbesserung des Geschmacks nach sich. Durch diese Massnahme kann man zu einem Grenzprodukt gelangen, jedoch nur in Bezug auf den Geruch, denn, was den Geschmack anbetrifft, bleibt das Rektifikat unzulänglich und wird zu scharf und bitter. Die Massnahme erlaubt gleichzeitig eine Verminderung des Aldehydgehaltes um etwa 40%.

3) Die Einwirkung von verdünnter $KMnO_4$-Lösung auf das Rektifikat unter gleichzeitiger Durchmischung mit Luft hat eine Verbesserung der Geschmackseigenschaften zur Folge. Man kann auf diese Weise, sowohl was den Geschmack, wie auch den Geruch anbetrifft, allenfalls ein Grenzprodukt I-Sorte erhalten. Der Aldehydgehalt wird auch bei optimalen Verhältnissen nicht geändert.

4) Unter dem Einfluss von Natriumsuperoxyd und gleichzeitiger Durchmischung mit Luft erreichen die Geschmackseigenschaften des Rektifikats eine sehr weitgehende Verbesserung. Dies Verfahren erlaubt es, aus einem ausgesprochen unzulänglichen Rektifikat, was den Geschmack anbetrifft ein gutes, und in Bezug auf den Geruch ein Grenzprodukt I-Sorte zu erhalten. Der Gehalt an Aldehyden wird um etwa 60% vermindert.


# Studia nad liczbą zmydlania.

Etudes sur l'indice de saponification.


KAZIMIERZ IHNATOWICZ

Zakład Technologii i Towaroznawstwa Akademii Handlu Zagranicznego we Lwowie


Nadeszło 11 kwietnia 1938

W procesie gotowania mydła jednym z najistotniejszych momentów jest całkowite zmydlenie tłuszczu na odnośne sole sodowe względnie potasowe kwasów tłuszczowych. Uchwycenie punktu całkowitego zmydlenia jest dotychczas rzeczą raczej praktyki. Nie zawsze udaje się jednak otrzymać mydło całkowicie zmydlone i wiadomo, że bardzo nieznaczna ilość niezmydlonego tłuszczu może być przyczyną jełczenia mydła,

[15]) Zgłoszony do ochrony patentowej.

jełczenia, charakteryzującego się niemiłą i przykrą wonią, zabijającą w mydle toaletowym nawet najintensywniejsze substancje zapachowe. Jest zatem celowe znalezienie takiej metody analitycznej, która pozwoliła by określić czy mydło leżące jeszcze w kotle jest całkowicie zmydlone, czy też zawiera ślady niezmydlonego tłuszczu. Analiza winna zajmować możliwie jak najmniej czasu, tak, ażeby z powodu długości czasu, potrzebnego do stwierdzenia stopnia zmydlenia nie wynikały przeszkody w ruchu, które mogłyby niekorzystne wpływać na bieg procesu fabrycznego, zwłaszcza, jeżeli prowadzony on jest w sposób ciągły.

Analiza, pozwalająca na określenie ilości niezmydlonego, a zawartego w mydle tłuszczu może być analizą bezpośrednią i pośrednią. Analizy bezpośrednie jak np. metoda Höniga i Spitza[1]) oparta na ekstrakcji niezmydlonego tłuszczu eterem naftowym wymaga 6÷8 godzin, w dodatku metoda ta daje wyniki za wysokie, do eteru naftowego przechodzi bowiem część kwasów tłuszczowych zhydrolizowanego mydła, zwiększając wyniki analityczne, jak to wynika z obserwacji Schüttego[2]) i Spasskija[3]), w dodatku, jak również ze wspomnianych obserwacji wynika, metoda ta zawodzi w obecności kwasów naftenowych, kalafonii, olejów mineralnych i utlenionych parafin. Ulepszona metoda Spasskija[3]) pozwala na oznaczenie niezmydlonego tłuszczu w ciągu 1,5÷2 godzin, dla oznaczenia jednak procentu niezmydlonego tłuszczu przyjmuje autor dla mieszaniny tłuszczów, wziętych do warzenia przeciętną liczbę zmydlania 200, inaczej metoda omawiana wymaga oznaczenia liczby zmydlania wszystkich łącznie tłuszczów użytych do wsadu tłuszczowego w kotle. Poza tym bliższych danych krytycznych odnoszących się do tej metody nie znalazłem w literaturze. Ukazała się również praca Ssołowina[4]) nie poddana jeszcze bliżej ocenie krytycznej; autor podaje projekt bezpośredniego oznaczania tłuszczu niezmydlonego z wykluczeniem niebezpieczeństwa domydlania go przez wolne alkalia podczas rozpuszczania próbki.

W procesie fabrycznym ważniejsze jednak dla ustalenia ilości niezmydlonego tłuszczu jest stwierdzenie, czy tłuszcz niezmydlony znajduje się w ugotowanym mydle czy też nie. W literaturze nie znalazłem żadnych metod pozwalających na przeprowadzenie badania w tym kierunku. Do tego celu można jednak dojść metodą pośrednią, opartą na następującej zasadzie:

Jeżeli przez $a$ oznaczymy ilość cm³ 0,5 $n$ $HCl$ potrzebnych do odmianowania wolnego alkali w 1 g mydła,

jeżeli przez $b$ oznaczymy ilość cm³ 0,5 $n$ alkoholowego $KOH$ (lub $NaOH$ alkoholowego zależnie od tego czy mamy mydło sodowe czy potasowe) dodanych do zmydlenia ewentualnie niezmydlonego tłuszczu w 1 g mydła,

jeżeli przez $c$ oznaczymy ilość cm³ 0,5 $n$ $HCl$, zużytych do odmianowania $KOH$ lub $NaOH$, również w przeliczeniu na 1 g mydła, to zachodzą dwie możliwości:

1) $a+b>c$ to znaczy że część ługu 0,5$n$ $KOH$ alkoholowego, lub 0,5$n$ alkoholowego $NaOH$, zużywa się na zmydlenie niezmydlonego tłuszczu względnie kwasów tłuszczowych, znajdujących się w mydle badanym. Mydło zawiera niezmydlony tłuszcz.

2) $a+b=c$ to znaczy, że nie ma w mydle niezmydlonego tłuszczu, względnie wolnych kwasów tłuszczowych.

Ta pośrednia metoda wymaga więc oznaczenia wolnego alkali i przeprowadzenia zmydlenia znajdującego się ewentualnie w badanym mydle niezmydlonego tłuszczu. Wymaga ta metoda wielkiej dokładności w oznaczeniu wolnego alkali, jak też i ścisłości w oznaczaniu przeprowadzanego zmydlania. Tymczasem podczas wstępnych obserwacji zauważyłem dużą trudność w osiągnięciu identycznych wyników przy badaniu jednego i tego samego mydła, zwłaszcza, o ile chodzi o znalezienie wartości $b$ i $c$. Wyniki wahają się w granicach od 0,5÷2,5%, co w tej metodzie jest już znacznym błędem, zwłaszcza gdy ma się do oznaczenia wartości leżące w granicach dziesiętnych, a nawet setnych procentu. Wiadomo również, że i wszystkie metody oznaczania wolnych alkaliów nie są bez zarzutu. Ażeby więc móc teoretycznie zbudowaną metodę pośrednią wprowadzić do procesów analitycznych, należało zbadać dlaczego zmydlanie, a względnie oznaczanie wartości $b$ i $c$ daje wahania w wynikach, a po tym dopiero poddać badaniu istniejące metody oznaczania wolnego alkali w mydłach.

Zagadnienie więc znalezienia takich warunków, któreby pozwoliły na przeprowadzenie zmydlenia ewentualnie niezmydlonego, a znajdującego się w mydle badanym tłuszczu, w sposób dający ścisłe wyniki z natury rzeczy staje się studium nad liczbą zmydlania.

Jak wiadomo liczbą zmydlania określamy ilość miligramów $KOH$, potrzebną do zmydlenia 1 g tłuszczu czyli do przepro-

[1]) Ubbelohde i Goldschmidt: *Handbuch der Oele und Fette*, 1910. III. 1011.
[2]) Seifensieder Ztg. **56**, 246 (1929).
[3]) Seifensieder Ztg. **62**, 922 (1935).
[4]) Masłobojno Żirowoje Dieło (Oel-Fett-Ind) **13**, 33 (1937).

wadzenia na sole potasowe wszystkich wolnych i związanych w postaci estrów lub laktonów kwasów organicznych, zawartych w 1 g tłuszczu. Oznaczenie liczby zmydlania przeprowadza się według ustalonych prawideł[5]) zadając odważoną próbę tłuszczu 0,5 *n* alkoholowym *KOH* i mianując po zagotowaniu 0,5 *n HCl* wobec fenolftaleiny. Ponieważ warunki podczas próbnych oznaczeń zachowywałem ściśle według przepisów ustalonych, a pomimo tego otrzymywałem cyfry wahające się w granicach wyżej podanych, przeto koniecznym okazało się przeprowadzić studia nad poznaniem tych momentów, które wpływają na zmienność oznaczeń.

W reakcji zmydlania w przyjętych warunkach koncentracji roztworów poza elektrolitami reagującymi ze sobą, a więc poza *KOH* i *HCl* posiadamy jeszcze utworzone ze zmydlenia tłuszczu mydło, wskaźnik fenolftaleinę, alkohol etylowy i wodę, wprowprowadzoną z kwasem solnym. Należało więc zbadać wpływ, jaki mogą wywierać te składniki na przebieg oznaczenia obserwowany po zachowaniu się wskaźnika.

Teoretycznie stosowanie fenolftaleiny jako wskaźnika nie jest uzasadnione, gdyż punkt przejścia barwy leży dla niej przy $pH=8\div9,8$ [6]), jednak próby oznaczeń prowadzone w tych samych warunkach z dwubromosulfoftaleiną, której punkt przejścia barwy leży w granicach $pH=6\div7,6$[6]) nie wykazały żadnych różnic. Jest to zrozumiałe gdyż, pracuje się w koncentracjach stosunkowo znacznych, w których wspomniane odchylenia nie grają roli. Gdy zaś przejście barwy z czerwonej na białą przy fenolftaleinie jest wyraźniejsze, aniżeli przejście barwy z niebieskiej na żółtą przy dwubromosulfoftaleinie, przeto zdecydowałem się na przeprowadzanie dalszych badań wobec fenolftaleiny.

Obecność alkoholu etylowego, jako rozpuszczalnika nie wpływa na zachowanie się fenolftaleiny w tych koncentracjach, w jakich się pracuje, natomiast może zachodzić alkoholiza[7]). Jak jednak z badań R o w l e'a[8]), R u e m m l e g o[9]) i H e t z e r a[10]) wynika, utworzone w pierwszym stadium reakcji estry etylowe kwasów tłuszczowych zmydlają się szybko w nadmiarze alkoholowego *KOH*, należy tylko po pierwszym gotowaniu zagotować płyn poraz drugi przez $4\div8$ minut.

Z badań P o e t h k e g o[11]) nad oznaczaniem wolnego alkali w mydłach wynika, że mydło wpływa na zachowanie się fenolftaleiny i że chcąc otrzymać właściwe cyfry analityczne, trzeba oznaczać odpowiedni współczynnik przeliczeniowy. Opierając się na tym spostrzeżeniu przeprowadziłem odpowiednie oznaczenia, które podaję w części doświadczalnej.

Ostatnim wreszcie elementem, który może wpływać na wynik oznaczeń jest woda wprowadzona z 0,5 *n HCl*, której wpływ hydrolityczny na mydło jest znany. W roztworze wodnym mydło hydrolizuje się na kwaśne sole sodowe lub potasowe z wydzieleniem wolnego *KOH* albo *NaOH*. Reakcja przebiega według równania:

$$2R.COOK+H_2O=R.COOK{\cdot}R{\cdot}COOH+KOH,$$

a stopień hydrolizy zależy od koncentracji roztworów, od temperatury i od jakości mydła, a więc od jakości kwasów tłuszczowych; przy czym zależnie od wszystkich przytoczonych parametrów występuje według T j u t j u n i k o w a i K a s s a n o w e j[12]) jeszcze zjawisko adsorbcji wolnych jonów *OH'* przez mydło, zaciemniając w badaniach hydrolitycznych istotny stopień hydrolizy. Z badań L u s t i g a i S c h m e r d y[13]), jak też i z badań B l e y b e r g a i L i t t n e r a[14]) wynika, że w roztworach mydlanych występuje buforowe działanie mydła, efektem czego jest mniejsze *pH* ich roztworów, aniżeliby to wynikało z ilości dodanego *NaOH* względnie *KOH*. Wygląda to tak, jakby w obecności mydeł została cofnięta dysocjacja *NaOH* względnie *KOH*. Już te przytoczone spostrzeżenia, które potwierdzone zostały jeszcze badaniami V i z e r n a i G u i l l o t a[15]) świadczą, że zjawisko hydrolizy mydeł jest skomplikowane, co potwierdzić może przypuszczenie, że hydroliza mydeł jest tym czynnikiem, który być może wpływa na jakość wyników przy oznaczaniu liczby zmydlania.

Ponieważ zaś poza wpływem mydła na fenolftaleinę, stwierdzonym przez P o e t h k e g o[11]) hydroliza może być momentem, który przyczynia się do niedokładności w oznaczaniu liczby zmydlania, przeto badania swoje nad liczbą zmydlania przeprowadziłem przede wszystkim w kierunku znalezienia takich roztworów, w których hydroliza byłaby jak najmniejsza. Spostrze-

[5]) Wizöff: (Wissenschaftliche Zentrale f. Öll-und Fettforschung) *Einheitliche Untersuchungsmetoden.* 1930.

[6]) K o l t h o f f: *Säure-Basen Indikatoren.* 1932, str. 117.

[7]) T o y a m a, T s u h i g a, I s h i k a w a: J. Soc. Chem. Ind. Japan (Suppl), **37**, 192B (1934) **36**, 231B 232B (1933) Chem. Zentr. 1934.I.1412—1935.I.3068.

[8]) R o w l e: J. Soc. Chem. Ind. London **52**, 48T (1933).

[9]) R u e m m l e: Seifensieder Ztg. **60**, 700 (1933).

[10]) H e t z e r: Seifensieder Ztg. **62**, 463 (1935).

[11]) Fettchemische Umschau **42**, 180 i 197 (1935).

[12]) Masłobojno Żirowoje Dielo (Oel-Fett-Ind.) **11**, 312 (1935).

[13]) Fette u. Seifen **44**, 51 (1937).

[14]) Fettchemische Umschau **39**, 241 (1932).

[15]) Seifensieder Ztg. **62**, 525 (1935). Chim. Et. Ind. 1934 S. 105 d. Oil Col. Tr. J.,

żenia moje, że dotychczasowe metody oznaczania liczby zmydlania nie dają ścisłych i pewnych wyników, nie są odosobnione. Świadczą o tym prace Leapera[16]), Verkadego i Willmigera[17]), wspomnianych poprzednio Rowle'a i Ruemmlego, Steeta[18]) i innych, Poethke[19]) zwraca uwagę na wpływ alkoholu propilowego na hydrolizę mydła w kierunku jej zmniejszenia.

### Część doświadczalna.

Ażeby zbadać wpływ mydła na fenolftaleinę, trzeba było przygotować zupełnie obojętne sole potasowe odpowiednich kwasów tłuszczowych. Do badań późniejszych, jak też i do otrzymania odpowiednich soli potasowych używałem czystego kwasu stearynowego, palmitynowego i olejowego. Kwasy te sprowadzone z firmy Schering-Kahlbaum A. G. okazywały następujące cechy: *kwas stearynowy*: t. t. 68,5÷69,3°; l. zobojętnienia (średnia z trzech oznaczeń) 196,87; stąd c. molek. 285. *Kwas palmitynowy*: t. t. 62÷62,8°; l. zobojętn. (średnia z trzech oznaczeń) 218,36; stąd c. molek. 256,96. *Kwas olejowy*: t. t. 14°; l. zobojętn. (średnia z trzech oznaczeń) 195,96; stąd c. molek. 286,31.

Niezależnie od wspomnianych kwasów używałem do badań *stearyny technicznej*, która okazywała następujące cechy: t. t. 55÷55,9°; l. zobojętn. (średnia z trzech oznaczeń) 209,13; stąd c. molek. 268,31.

### Otrzymanie stearynianu potasowego.

20 g kwasu stearynowego Kahlbauma rozpuszczono w 70 cm³ alkoholu 96°. Dodano parę kropli fenolftaleiny, po czym zadano ługiem normalnym alkoholowym *KOH*, aż do słabo czerwonego zabarwienia. Po zagotowaniu w kolbie erlenmayerowskiej z chłodnicą zwrotną płyn pozostawiono do krystalizacji. Wydzielone kryształy zebrane na sączku Büchnera, suszono w eksykatorze próżniowym nad chlorkiem wapnia i wapnem sodowanym. Otrzymano 18 g soli czyli 79,7% wydajności teoretycznej.

Celem stwierdzenia czystości otrzymanej soli oznaczałem procent potasu w otrzymanym związku metodą, podaną w pracy Poethkego[11]), nieco zmodyfikowaną przeze mnie dodatkiem alkoholu. Substancję odważoną w ilości ok. 0,7 g rozpuszczono w 20 cm³ wody, dodano 20 cm³ alkoholu 96° i 10 kropli jodoeozyny (0,5%-owy roztwór w alkoholu 96°), jako wskaźnika, potym zadano płyn 30 cm³ eteru. Mianowano 0,1 *n HCl* aż do zmiany zabarwienia, zachodzącego równocześnie z ostrym rozdzieleniem się płynu na warstwę eterową, zawierającą wydzielony i rozpuszczony w niej kwas tłuszczowy i na warstwę wodno-alkoholową z rozpuszczonym w niej chlorkiem potasu.

Otrzymano następujące rezultaty:

0,7758 g sub. zużyto 24,15 cm³ 0,1 *n* HCl co odpowiada 12,17% K
0,7726 g sub. zużyto 24,15 cm³ 0,1 *n* HCl co odpowiada 12,22% K
znaleziono średnio 12,19% K, obliczono teoretycznie 12,14% K.

Preparat uzyskany jest więc czysty.

### Otrzymanie palmitynianu potasowego.

20 g kwasu palmitynowego Kahlbauma rozpuszczono w 70 cm³ alkoholu 96°, dodano parę kropli fenolftaleiny i zadano roztwór normalnym alkoholowym *KOH* do słabo czerwonego zabarwienia. Zagotowano płyn i pozostawiono do krystalizacji. Kryształy zebrano na sączku Büchnera, a po powtórnym przekrystalizowaniu z alkoholu 96° otrzymano sól w ilości 17,5 g czyli 76,2% wydajności teoretycznej. Czystość preparatu stwierdzono taką samą metodą, jak czystość stearynianu potasowego:

0,6988 g sub. zużyto 23,86 cm³ 0,1 *n* HCl co odpowiada 13,33% K
0,6996 g sub. zużyto 23,86 cm³ 0,1 *n* HCl co odpowiada 13,32% K
znaleziono średnio 13,32% K, obliczono teoretycznie 13,26% K.

Preparat uzyskany jest więc czysty.

### Otrzymanie oleinianu potasowego.

Według danych z literatury[20]) przedstawia oleinian potasowy galaretę. Stosując poniżej opisaną metodę, udało mi się otrzymać oleinian potasowy w postaci krystalicznej.

20 g kwasu olejowego Kahlbauma zadano 25 cm³ alkoholu 96°. Po dodaniu kilku kropli alkoholowego roztworu fenolftaleiny dodano normalnego alkoholowego *KOH* aż do czerwonego zabarwienia. Po zagotowaniu płynu do wrzenia przez 15 minut pozostawiono płyn do wykrystalizowania w temperaturze pokojowej. Otrzymano 7,5 g kryształów oleinianu potasowego czyli 33% wydajności teoretycznej. Przesącz pokrystaliczny odparowano do suchości na łaźni wodnej, otrzymując 16,3 g masy oleistej, zestalającej się po ochłodzeniu. Masę tę

---

[16]) Chem. Zentr. 1934.I.149. Dyer **70**, 433 (1933)—Textile Colorist. **55**, 601 i 636 (1933).
[17]) Rec. trav. chim. **54**=[4] **16**, 353 (1935).
[18]) Analist. **61**, 687 (1936).
[19]) Fettchemische Umschau **43**, 69 (1936).
[20]) Ullmann: *Enzyklopädie der technischen Chemie* 1931, VIII, 187.

rozpuszczono w 70 cm³ alkoholu 96°, zagotowano i pozostawiono do krystalizacji w temperaturze pokojowej. Otrzymano 5,7 g krystalicznego oleinianu potasowego. Łącznie więc otrzymano 13,2 g krystalicznego oleinianu potasowego czyli 58,1% wydajności teoretycznej. Czystość preparatu stwierdzono taką samą metodą, jak czystość dwu przednich soli:

0,6942 g sub. zużyto 21,92 cm³ 0,1 *n* HCl co odpowiada 12,84% K
0,6956 g sub. zużyto 21,92 cm³ 0,1 *n* HCl co odpowiada 12,32% K
znaleziono średnio 12,33% K obliczono teoretycznie 12,22% K.

Otrzymanie mydła potasowego ze stearyny technicznej.

40 g stearyny technicznej o własnościach podanych poprzednio rozpuszczono w 140 cm³ alkoholu 96°, zagotowano, dodano parę kropli fenolftaleiny i zadano normalnym alkoholowym *KOH* do czerwonego zabarwienia. Gotowano roztwór przez 15 minut i pozostawiono potem do krystalizacji. Masę zebrano na sączku Büchnera i przekrystalizowano z 300 cm³ alkoholu 96°. Wreszcie suszono w eksykatorze próżniowym nad chlorkiem wapnia i wapnem sodowanym. Otrzymano 35,25 g preparatu czyli 77,1% wydajności teoretycznej. Oznaczenie procentu potasu przeprowadzono metodą jak wyżej:

0,7034 g sub. zużyto 23,19 cm³ 0,1 *n* HCl co odpowiada 12,89% K
0,7018 g sub. zużyto 23,19 cm³ 0,1 *n* HCl co odpowiada 12,92% K
0,7034 g sub. zużyto 23,19 cm³ 0,1 *n* HCl co odpowiada 12,89% K
znaleziono średnio 12,9% K, obliczono teoretycznie 12,83% K.

Obliczenie teoretyczne przeprowadzono na zasadzie liczby zmydlenia stearyny technicznej, która to liczba wynosi 210,36. Oznaczenie według „*Wizöff Einheitsmetoden*"[5]) (patrz zestawienie liczb zmydlania).

Wpływ soli potasowych kwasów tłuszczowych na fenolftaleinę.

Badania nad wpływem soli potasowych kwasów tłuszczowych na fenolftaleinę przeprowadzono, stosując koncentrację roztworów prawie taką samą, jak przy oznaczaniu liczby zmydlania. Rozpuszczono więc dokładnie odważony 1 g odnośnych soli w 25 cm³ 0,5 *n* alkoholowego *KOH* i dodawano rozpuszczalniki takie same i w takich samych ilościach, jak przy badaniu liczby zmydlania, zagotowywano i miareczkowano 0,5 *n HCl* z biurety normalnej i mikrobiurety. Równocześnie prowadzono ślepą próbę. Wyniki badań podaje tablica 1.

TABLICA 1.

Do oznaczeń brano po 1 g stearynianu potasowego technicznego.
Wyniki podane są średnie z dwu oznaczeń.
Używany do oznaczeń alkoh. KOH w ilości 25 cm³ odpowiada 23,96 cm³ 0,5 *n* HCl (miano KOH = 0,8892).

| Substancja | cm³ 0,5 *n* HCl do ślepej próby zużyto | cm³ 0,5 *n* HCl do próby z mydłem zużyto |
|---|---|---|
| Sól potasowa otrzymana ze stearyny technicznej 1 g z dodatkiem 10 cm³: | 23,96 | 23,96 |
| alkoholu propilowego | 23,42 | 23,42 |
| „ butylowego | 23,85 | 23,86 |
| „ izoamilowego | 23,92 | 23,93 |
| glikolu | 23,62 | 23,58 |
| gliceryny | 23,78 | 27,78 |
| Do oznaczeń brano stale 1 g stearynianu potasowego. Wyniki podane są średnie z dwu oznaczeń. Używany do oznaczeń alkoholowy KOH w ilości 25 cm³ odpowiada 22,23 cm³ 0,5 *n* HCl. (miano KOH = 0,8892). | | |
| Stearynian potasowy 1 g z dodatkiem 10 cm³: | 22,23 | 22,19 |
| alkoholu propilowego | 21,70 | 21,70 |
| „ butylowego | 22,15 | 22,16 |
| „ izoamilowego | 22,19 | 22,19 |
| glikolu | 21,86 | 21,87 |
| gliceryny | 22,02 | 22,02 |
| Wyniki są średnią z dwu oznaczeń, 25 cm³ alk. KOH odpow. 25,43 cm³ 0,5 *n* HCl (miano KOH = = 1,016) | | |
| Palmitynian potasowy 1 g z dodatkiem 10 cm³: | 25,43 | 25,42 |
| alkoholu propilowego | 24,88 | 24,88 |
| „ butylowego | 25,34 | 25,33 |
| „ izoamilowego | 25,37 | 25,36 |
| glikolu | 25,07 | 25,05 |
| gliceryny | 25,33 | 25,22 |

Z analizy wyników tablicy 1 wynika, że[21]): W koncentracji odpowiadającej prawie 0,5 normalnym roztworom nie można stwierdzić wpływu mydła na indykator. Natomiast wybitnie wpływa nawet w tej koncentracji dodatek alkoholu propilowego i glikolu na ilość zużywanego 0,5 *n HCl*.

W oznaczaniu liczby zmydlania w obecności alkoholu propilowego i glikolu wpływ ten jednak nie odgrywa roli—eliminuje się go bowiem przeprowadzeniem ślepej próby.

Z tych spostrzeżeń nie wynika wprawdzie, ażeby wpływ mydła na wskaźnik zupełnie nie istniał, być może, że wystąpi on dopiero w roztworach mało skoncentrowanych, odpowiadających 0,1 albo 0,01 normalnym roztworom. (Takie zresztą roztwory rozcieńczone stosował do swoich badań Poethke[11]) [19]). Badania na ten temat

[21]) Wobec nie przysłania przez f-mę Kahlbaum większych ilości kwasu olejowego, a tym samym braku odpowiednich ilości oleinianu potasowego, nie podaję w tablicy 1 badań, w obecności tej ostatniej soli, — tym więcej, że sól ta potrzebna jest do następnych doświadczeń.

podejmuję obecnie. Wybitnie natomiast występujące zmiany w ilości zużywanego do odmiareczkowywania 0,5 *n HCl* w obecności glikolu i alkoholu propilowego, możnaby wytłumaczyć antihydrolitycznym działaniem obu tych rozpuszczalników tak w stosunku do wskaźnika jak i ewentualnie w stosunku do mydła.

Oznaczanie liczby zmydlania

Dla stwierdzenia, czy dodatek różnych rozpuszczalników wpływa na zmianę liczby zmydlania, po skonstatowaniu, że w koncentracjach odpowiadających 0,5 normalynm roztworom nie ma oddziaływania mydła na wskaźnik, podjęto badania nad liczbą zmy-

TABLICA 2.

We wszystkich oznaczeniach dodawano 25 $cm^3$ alkoholowego KOH.

| Substancja | „n" Ilość oznaczeń | *A* max. | *A* minim. | *A* max. - *A* min. | Średnia l. zmydlenia | Σα | *E* | Ciężar molekularny oblicz. z wzoru $M = \frac{56118}{\text{l. zmydl.}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Kwas stearynowy czysty** | **18** | **199,65** | **197,52** | **1,13** | **198,05** | **8,54** | **0,47** | **282,17** |
| z dodatk. alkoholu etylowego 5 $cm^3$ | 18 | 199,— | 197,66 | 1,34 | 198,27 | 3,80 | 0,21 | 283,— |
| ,, ,, ,, 10 ,, | 18 | 199,43 | 198,39 | 1,04 | 198,92 | 4,42 | 0,24 | 282,08 |
| ,, ,, propilowego 5 ,, | 18 | 199,87 | 198,55 | 1,32 | 199,04 | 4,10 | 0,22 | 281,91 |
| ,, ,, ,, 10 ,, | 18 | 199,99 | 198,13 | 1,86 | 198,99 | 6,95 | 0,38 | 281,98 |
| ,, ,, n-butylowego 5 ,, | 18 | 199,04 | 197,75 | 1,29 | 198,55 | 7,03 | 0,39 | 282,60 |
| ,, ,, ,, 10 ,, | 18 | 200,42 | 195,22 | 5,20 | 198,41 | 17,16 | 0,95 | 282,80 |
| ,, ,, izo-amilowego 5 ,, | 18 | 198,63 | 197,23 | 1,40 | 198,03 | 5,16 | 0,28 | 283,36 |
| ,, ,, ,, 10 ,, | 18 | 201,13 | 197,52 | 3,54 | 198,73 | 13,29 | 0,73 | 282,35 |
| ,, glikolu 5 ,, | 18 | 198,18 | 197,30 | 1,37 | 198,18 | 5,51 | 0,30 | 283,13 |
| ,, ,, 10 ,, | 18 | 199,03 | 198,23 | 1,80 | 198,68 | 2,86 | 0,15 | 282,14 |
| ,, gliceryny 5 ,, | 18 | 198,52 | 197,60 | 0,92 | 197,92 | 3,83 | 0,21 | 283,50 |
| ,, ,, 10 ,, | 18 | 199,16 | 196,50 | 2,66 | 198,27 | 8,73 | 0,48 | 283,— |
| **Kwas palmitynowy czysty** | **24** | **220,07** | **218,45** | **2,52** | **219,35** | **13,04** | **0,54** | **255,81** |
| z dodatk. alkoholu etylowego 5 ,, | 18 | 219,50 | 218,08 | 1,42 | 218,72 | 6,48 | 0,36 | 256,54 |
| ,, ,, ,, 10 ,, | 18 | 221,— | 219,22 | 1,78 | 220,17 | 7,51 | 0,41 | 254,85 |
| ,, ,, propilowego 5 ,, | 18 | 221,38 | 219,45 | 1,58 | 220,27 | 7,92 | 0,44 | 254,74 |
| ,, ,, ,, 10 ,, | 18 | 220,92 | 219,01 | 1,91 | 219,71 | 7,14 | 0,41 | 255,89 |
| ,, ,, n-butylowego 5 ,, | 24 | 221,47 | 217,97 | 3,50 | 219,82 | 13,72 | 0,57 | 255,26 |
| ,, ,, ,, 10 ,, | 18 | 219,51 | 218,06 | 1,45 | 218,79 | 6,32 | 0,35 | 256,46 |
| ,, ,, izo-amilowego 5 ,, | 18 | 219,86 | 218,34 | 1,52 | 219,04 | 5,65 | 0,31 | 256,18 |
| ,, ,, ,, 10 ,, | 23 | 220,40 | 217,01 | 3,39 | 218,99 | 18,09 | 0,78 | 256,23 |
| ,, glikolu 5 ,, | 18 | 220,29 | 218,54 | 1,75 | 219,46 | 9,07 | 0,50 | 255,68 |
| ,, ,, 10 ,, | 18 | 220,44 | 218,98 | 1,46 | 219,65 | 5,93 | 0,34 | 255,46 |
| ,, gliceryny 5 ,, | 18 | 220,03 | 218,10 | 1,93 | 219,22 | 6,70 | 0,37 | 255,36 |
| ,, ,, 10 ,, | 18 | 220,94 | 218,77 | 2,17 | 219,90 | 10,94 | 0,60 | 255,16 |
| **Kwas olejowy czysty** | **18** | **201,06** | **198,45** | **2,61** | **199,87** | **9,26** | **0,51** | **280,74** |
| z dodatk. alkoholu etylowego 5 ,, | 18 | 201,38 | 197,87 | 3,51 | 199,78 | 12,49 | 0,69 | 280,86 |
| ,, ,, ,, 10 ,, | 18 | 201,97 | 198,30 | 2,67 | 200,42 | 12,90 | 0,71 | 279,97 |
| ,, ,, propilowego 5 ,, | 18 | 200,55 | 198,31 | 2,24 | 199,25 | 7,99 | 0,44 | 281,62 |
| ,, ,, ,, 10 ,, | 18 | 200,90 | 198,99 | 1,91 | 200,16 | 8,09 | 0,45 | 280,28 |
| ,, ,, n-butylowego 5 ,, | 18 | 201,75 | 197,74 | 4,01 | 200,02 | 18,66 | 1,04 | 280,53 |
| ,, ,, ,, 10 ,, | 18 | 202,08 | 200,23 | 2,85 | 200,99 | 6,66 | 0,37 | 279,12 |
| ,, ,, izo-amilowego 5 ,, | 18 | 202,88 | 201,02 | 1,86 | 202,20 | 9,39 | 0,52 | 277,50 |
| ,, ,, ,, 10 ,, | 18 | 202,98 | 199,73 | 3,25 | 201,80 | 14,95 | 0,73 | 278,05 |
| ,, glikolu 5 ,, | 18 | 201,85 | 199,54 | 2,31 | 200,95 | 12,47 | 0,69 | 279,23 |
| ,, ,, 10 ,, | 18 | 202,01 | 200,66 | 1,35 | 201,27 | 4,75 | 0,26 | 278,78 |
| ,, gliceryny 5 ,, | 18 | 201,92 | 198,55 | 12,60 | 200,18 | 12,60 | 0,70 | 280,30 |
| ,, ,, 10 ,, | 18 | 200,63 | 198,35 | 2,28 | 199,86 | 8,80 | 0,49 | 280,75 |
| **Stearyna czysta** | **18** | **211,39** | **209,24** | **2,16** | **210,36** | **11,39** | **0,63** | **266,74** |
| z dodatk. alkoholu etylowego 5 ,, | 18 | 210,70 | 209,19 | 1,51 | 209,70 | 5,38 | 0,30 | 267,58 |
| ,, ,, ,, 10 ,, | 18 | 210,91 | 209,— | 1,91 | 209,96 | 8,75 | 0,48 | 267,25 |
| ,, ,, propilowego 5 ,, | 18 | 211,88 | 209,51 | 2,37 | 200,57 | 11,— | 0,61 | 266,47 |
| ,, ,, ,, 10 ,, | 19 | 213,12 | 210,34 | 2,78 | 211,73 | 14,83 | 0,78 | 265,01 |
| ,, ,, n-butylowego 5 ,, | 20 | 213,— | 205,17 | 7,83 | 208,30 | 30,20 | 1,51 | 269,38 |
| ,, ,, ,, 10 ,, | 18 | 211,74 | 209,24 | 2,50 | 210,74 | 10,40 | 0,57 | 266,26 |
| ,, ,, izo-amilowego 5 ,, | 18 | 211,07 | 209,15 | 1,92 | 210,06 | 10,85 | 0,60 | 267,12 |
| ,, ,, ,, 10 ,, | 18 | 211,53 | 209,08 | 2,45 | 209,99 | 8,46 | 0,47 | 267,21 |
| ,, glikolu 5 ,, | 18 | 211,56 | 209,00 | 2,56 | 209,90 | 14,27 | 0,79 | 267,32 |
| ,, ,, 10 ,, | 18 | 211,27 | 210,04 | 1,95 | 211,27 | 7,35 | 0,40 | 265,59 |
| ,, gliceryny 5 ,, | 18 | 210,74 | 209,20 | 1,54 | 209,93 | 7,20 | 0,40 | 267,28 |
| ,, ,, 10 ,, | 18 | 210,39 | 208,24 | 2,15 | 209,33 | 9,51 | 0,52 | 268,05 |

dlania. Do badań tych użyto jak najczystszych kwasów tłuszczowych Kahlbauma, o własnościach poprzednio podanych dla tego, ażeby móc operować materiałem stosunkowo łatwo uchwytnym, a dla celów porównawczych używano stearyny technicznej. Porównanie liczby zmydlania z liczbą zobojętniania wskazuje na stopień czystości preparatu.

Ilość oznaczeń przeprowadzonych dla każdego wypadku wynosiła 18÷24. Obliczeń średnich błędów i obliczeń odchyleń dokonano ze wzorów następujących:

Przy ilości $n$ oznaczeń o wartościach $A_1$, $A_2$, $A_3$, rozpiętość oznaczenia wynosi $A_{maximum} - A_{minimum}$, zaś przeciętna wartość $A_0 = \frac{\Sigma A}{n}$; błąd poszczególnego oznaczenia $\alpha = A_0 - A$; średni zaś błąd oznaczenia $E = \frac{\Sigma \alpha}{n}$.

Oznaczanie liczby zmydlania przeprowadzono odważając stale ok. 1 g badanej substancji, którą rozpuszczano w 25 $cm^3$ 0,5 $n$ alkoholowego $KOH$, gotowano przez pół godziny, po czym dodawano odpowiednią ilość odnośnego rozpuszczalnika, gotowano znowu przez 15 minut i odmiareczkowywano 0,5 $n$ $HCl$ wobec fenolftaleiny do odbarwienia. Po czym zagotowywano płyn przez kilka minut i mianowano znowu do odbarwienia. Miareczkowanie przeprowadzono za pomocą biurety normalnej i mikrobiurety. Średnie wyniki otrzymanych oznaczeń wykazuje tablica 2.

Z rezultatów uzyskanych wynika, że w żadnym wypadku nie otrzymano ścisłych wyników i że odchylenia pomiędzy poszczególnymi oznaczeniami wahają się znacznie, jak to wynika z różnicy $A_{max.}$ i $A_{min.}$ i jak to wynika z liczb określających średni błąd oznaczenia $E$. Charakterystyczne jest jednak, że ten średni błąd odchylenia i stosunkowo znaczna różnica pomiędzy $A_{max.}$ i $A_{min.}$ występuje wybitnie przy prowadzeniu oznaczenia według przyjętej ogólnie metody, to znaczy tylko w roztworze alkoholowym.

Ciekawe jest również, że największa różnica pomiędzy $A_{max.}$ i $A_{min.}$ występuje przy dodawaniu alkoholu butylowego normalnego, a najmniejsze różnice występują przeciętnie przy dodawaniu glikolu, i to w ilości 10 $cm^3$ glikolu na oznaczenie, jak też i przy dodatku alkoholu propilowego. Pozostaje to prawdopodobnie w związku z antihydrolitycznym działaniem obu tych rozpuszczalników, o czym wspominałem już poprzednio. Jeżeli jednak glikol alkohol propilowy działają antyhydrolitycznie tak wobec fenolftaleiny, jak ewentualnie i wobec mydła, to w każdym razie nie da się wyprowadzić odpowiednich współczynników, celem skorygowania wyników otrzymywanych przy pracy w 0,5 normalnych roztworach.

Z drugiej znów strony najmniejsza różnica pomiędzy skrajnymi maksymalnymi i minimalnymi wartościami, jak też i prawie najmniejsze średnie błędy oznaczeń, każą stosować do oznaczeń liczby zmydlania dodatek albo glikolu, albo alkoholu propilowego, albo mieszaniny tych związków. Celem wgłębienia się w zachodzące zjawiska niewątpliwie trzeba będzie podjąć pracę w kierunku zmiany sposobu oznaczeń liczby zmydlania, w obecności mydła, a to przez stosowanie roztworów słabszych. Uzasadniony zaś może być ten moment tym, że w dążeniu do oznaczania ilości niezmydlonego tłuszczu występującego w badanym mydle—ilości zazwyczaj bardzo małych—wystarczyć może przeprowadzenie zmydlania w roztworach bardziej rozcieńczonych, w których i zjawiska hydrolizy i jej hamowania przez glikol względnie alkohol propilowy wystąpią być może silniej. Te ostatnie uwagi podaję, celem zaznaczenia, że do badań w tym kierunku przystępuję już obecnie.

Być może, że zapowiedziane badania pozwolą na ustalenie takich warunków, w których uzyskanie oznaczeń nie odchylających się od siebie pozwolą i zastosować metodę oznaczania niezmydlonego tłuszczu w mydłach, podaną we wstępie i znaleźć warunki dla ścisłego oznaczania liczby zmydlania.

Że ścisłość oznaczeń wymagana przy omawianej metodzie jest warunkiem bezwzględnie koniecznym, świadczy o tym następujące porównanie: Przy najmniejszej rozpiętości w oznaczeniach liczby zmydlania np. kwasu stearynowego $A_{max.} - A_{min.}$ wynosi 0,92. Przeliczając ilość tych miligramów $KOH$ na $cm^3$ 0,5 $n$ $KOH$, otrzymamy rozpiętość w zużyciu $KOH$ 7,08÷7,03 $cm^3$ 0,5 $n$ $KOH$=0,05 $cm^3$ 0,5 $n$ $KOH$. Rozpiętość największa w tych samych oznaczeniach wynosi $A_{max.} - A_{min.} = 5,2$, co również w przeliczeniu na ilość $cm^3$ 0,5 $n$ $KOH$ daje 7,14 ÷ 6,96=0,18 $cm^3$ 0,5 $n$ $KOH$. Przeliczając otrzymane różnice na kwas stearynowy otrzymamy równowartość w kwasie stearynowym w wypadku pierwszym 0,0071 g kwasu stearynowego na 1 g substancji czyli 0,7%, w drugim wypadku 0,026 g kwasu stearynowego na 1 g subst. czyli 2,6%.

Chodzi więc o znalezienie takich warunków przeprowadzenia oznaczenia liczby zmydlania w odniesieniu do opracowywanej metody, ażeby przeciętna rozpiętość nie przekraczała w przeliczeniu na kwas 0,01 $cm^3$ 0,5 $n$ $KOH$, co odpowiada 0,00142 g kwasu stearynowego względnie 0,142% kwasu.

Ponieważ zaś przy pracy 0,5 normalnymi roztworami osiągnięcie takiej dokładności jest prawie wykluczone, przeto konieczne staje się operowanie roztworami mniej skoncentrowanymi, a więc 0,1 względnie 0,01 *n*, co znowu wiąże się z koniecznością przeprowadzenia poprzednio wspomnianych badań.

W pracy niniejszej, wymagającej bardzo wielkich ilości oznaczeń, korzystałem z pomocy pp. Antoniego Roszczakowskiego i Tadeusza Szkielskiego, którym na tym miejscu wyrażam serdeczne podziękowanie.


ZUSAMMENFASSUNG.

Zweck vorliegender Arbeit war es die Bedingungen zu finden, welche erforderlich sind, um eine indirekte Methode für die Bestimmung des unverseiften Fettes in der frisch gesottenen Seife zu ermöglichen. Es sei *a* die Anzahl $cm^3$ von 0,5 *n* $HCl$ die erforderlich sind, um das freie Alkali zu binden, ferner sei *b* die Anzahl der zu einer abgewogenen Menge Seife zugefügten $cm^3$ 0,5 *n* alkoholischer $KOH$ (event. $NaOH$), endlich sei *c* die Anzahl von $cm^3$ 0,5 *n* $HCl$, welche zum Zurücktitrieren der als *b* zugegeben Menge von 0,5 *n* alkoholischer $KOH$ (ev. $NaOH$) dienen. Es treten dann zwei Fälle auf und zwar:

1) $a+b>c$; ein Teil der zugegeben 0,5 *n* alkoholischen Kalilauge wurde also zur Verseifung des in der Seife befindlichen Fettes aufgebraucht — die Seife enthält also noch unverseiftes Fett.

2) $a+b=c$ die Seife enthält kein unverseiftes Fett.

In einer Anzahl von Versuchen wurde aber festgestellt, dass bei den angegebenen Konzentrationen niemals identische Bestimmungen erhalten werden, und die Abweichungen in den Bestimmungen zwischen 0,5 und 2,6% liegen. Diese Abweichungen sind zu gross, besonders wenn man mit sehr kleinen Mengen des ev. unverseiften Fettes in der Seife zu tun hat. Da der Grund dazu in der Hydrolyse der Seifen und in dem Einfluss der Seife auf den Indikator zu suchen war, wurde eine Reihe von Versuchen ausgeführt, welche zeigten, dass bei Konzentrationen von 0,5 *n* kein Einfluss der Seife auf den Indikator vorliegt, dass aber grosse Abweichungen in der Verseifungszahl der zu Untersuchungen genommenen Fettsäuren auftreten.

Es wurde auch der Einfluss verschiedener Lösungsmittel bei den Bestimmungen der Verseifungszahl studiert und es zeigte sich übereinstimmend mit den Arbeiten von Poethke, dass hier der Einfluss von Glykol und Propylalkohol ein bedeutender ist. Obwohl aber ein paar Hundert von Bestimmungen der Verseifungszahl von Stearin Palmitin und Oelsäure, wie auch von technischem Stearin in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt wurden, konnten identische Resultate in den Bestimmungen der Verseifungszahl nicht erhalten werden.

Somit kann auch die indirekte Bestimmung des unverseiften Fettes in den Seifen, in 0,5 *n* Lösungen keine Grundlage finden. Vielleicht wäre es möglich, den ev. Einfluss der Hydrolyse, sowie den ev. Einfluss der Seife auf den Indikator klar zu legen und gleichlautende Resultate bei der V. Z. Bestimmung zu erhalten, wenn nicht mit 0,5 *n* Lösungen sondern mit 0,1 *n* oder gar 0,01 *n* Lösungen gearbeitet würde. Diesbezügliche Arbeiten sind im Gange.


---

# Wiadomości bieżące

## Nouvelles du jour

**X. Międzynarodowy Kongres Chemiczny w Rzymie, 15 — 21 maja 1938 r.** X Międzynarodowy Kongres Chemiczny organizowany był pod hasłem *Chemia w życiu człowieka*, miał więc na celu zaznajomienie uczestników z najbardziej aktualnymi zagadnieniami, które łączą chemię z różnymi przejawami działalności ludzkiej.

Nic też dziwnego, że zainteresowanie Kongresem było bardzo wielkie, dowodem czego mogłaby być wyjątkowo duża, bo przekraczająca 3000 osób, liczba uczestników.

Dokładnych danych statystycznych, dotyczących uczestnictwa, nie udało mi się uzyskać, jednak nie ulega wątpliwości, że najwięcej było Włochów i że drugie miejsce zajęli Niemcy, którzy łącznie z Austriakami stanowili liczbę około 750 uczestników. Polacy znaleźli się na piątym miejscu, mając przed sobą jeszcze Francuzów i Anglików. Ogółem w Kongresie wzięli udział przedstawiciele jakoby 34 państw. Z. S. S. R. na Kongresie reprezentowany nie był.

Jeżeli chodzi o stronę organizacyjną Kongresu, to ilość niedociągnięć i braków była dość znaczna i nie zawsze znajdowała usprawiedliwienie w nadspodziewanie dużej frekwencji.

Poważnym utrudnieniem była „przesada językowa" gospodarzy, którzy posługiwali się wyłącznie swoim językiem ojczystym nawet w takich publikacjach, jak ostateczny program i „Wiadomości Kongresowe" oraz we wszelkiego rodzaju zaproszeniach. W programie obrad podane zostały w języku włoskim tytuły referatów, zgłoszonych przez wszystkie narodowości, z wyjątkiem Niemców, Anglików i Francuzów; w tych warunkach ułożenie sobie takiego planu, aby mieć możność wysłuchania prac w języku zrorumiałym, było zadaniem niełatwym.

Otwarcie Kongresu odbyło się na Kapitolu w pałacu Senatorów pod przewodnictwem gubernatora Rzymu i w obecności Króla Włoch i Cesarza Etiopii. Podczas tej inauguracji prof. M. Parravano wygłosił odczyt, w którym zobrazował naprawdę imponujący rozwój włoskiego przemysłu chemicznego w ciągu ostatnich 32 lat, t. j. od czasu VI Międzynarodowego Kongresu Chemicznego, który odbył się w r. 1906 również w Rzymie. Następnie Kongres obradował pod przewodnictwem prof. Mikołaja Parravano w świeżo wybudowanym z olbrzymim rozmachem „Mieście Uniwersyteckim".

Prace Kongresu odbywały się na posiedzeniach plenarnych i sekcyjnych. Na posiedzeniach plenarnych wy-

głoszone były przemówienia wstępne przewodniczących poszczególnych sekcyj oraz bezdyskusyjne odczyty prelegentów t. zw. konferensierów sekcyjnych.

Posiedzenia Sekcji przeznaczone były na krótkie (10 — 15 min.) komunikaty i referaty oraz na dyskusję nad nimi.

Na Kongres zgłoszono: przemówień przewodn. Sekcji: 11, prelekcji — conférences: 11, referatów sekcyjnych: 533.

Udział poszczególnych państw przedstawiał się następująco:

| | refer. | % |
|---|---|---|
| 1. Włochy | 280 | 52,5 |
| 2. Niemcy — Austria | 88 | 16,5 |
| 3. Francja | 51 | 9,6 |
| 4. **Polska** | 34 | 6,4 |
| 5. U. S. A. | 16 | 3,0 |
| 6. Szwajcaria | 11 | 2,0 |
| 7. Holandia | 7 | 1,3 |
| 8. Czechosłowacja | 6 | 1,1 |
| 9. Rumunia | 6 | 1,1 |
| 10. Szwecja | 5 | 0,9 |
| 11. Bułgaria | 5 | 0,9 |
| 12. Chili | 5 | 0,9 |
| 13. Norwegia | 4 | 0,8 |
| 14. Jugosławia | 4 | 0,8 |
| 15. Argentyna | 3 | 0,6 |
| 16. Indie (Hindusi) | 2 | 0,4 |
| 17. Belgia | 1 | 0,2 |
| 18. Finlandia | 1 | 0,2 |
| 19. Grecja | 1 | 0,2 |
| 20. Węgry | 1 | 0,2 |
| 21. Peru | 1 | 0,2 |
| 22. Algeria | 1 | 0,2 |

Jak z tego zestawienia wynika, Anglia oraz dominia angielskie nie wzięły czynnego udziału w pracach sekcyjnych.

Podział referatów według sekcyj, który przecież należy uważać za jedno z kryteriów, określających charakter Kongresu, wypadł, jak to wynika z poniższej tablicy, specyficznie.

Widzimy tu, że gros referatów, bo przeszło 40%, skoncentrowało się w sekcji I, gdzie przewidziane były zagadnienia teoretyczne ogólne z takich dziedzin, jak historia chemii, chemia fizyczna, nieorganiczna i analityczna, kształcenie młodych chemików, zabezpieczenie praw autorskich i wynalazków. Inne zagadnienia teoretyczne, jak z zakresu chemii biologicznej, farmaceutycznej i rolnej, zasiliły wydatnie Sekcje VI, wzgl. VIII.

Ta ilościowa przewaga tematów teoretycznych nad technologicznymi nie była kompensowana jakością referatów w innych sekcjach. Były to przeważnie przyczynki o bardzo różnej wartości.

Niektóre działy o charakterze technologicznym gromadziły referaty, mające z nimi bardzo luźny związek (np. w dziale metalurgii), inne wogóle nie były naświetlane: np, z zakresu produkcji związków azotowych, przemysłu farmaceutycznego, kinematografii itp., nie było ani jednego komunikatu.

Przypuszczalnie każdy z uczestników Kongresu, po otrzymaniu jego prospektu i biorąc pod uwagę hasło Kongresu, spodziewał się, że prace Sekcji II, III, IX i X winny być przynajmniej źródłem ciekawych wiadomości oraz interesującej wymiany poglądów między najtęższymi technologami. Pod tym względem zawód był kompletny. Na ogół biorąc, obrady wszystkich sekcyj były bezbarwne — dyskusja zdarzała się bardzo rzadko i przeważnie była zawczasu aranżowana, aby umożliwić prelegentowi omawianie swej pracy dłużej, aniżeli przewidywał regulamin obrad.

| Sekcja | Nazwa | Przewodniczący | Prelegent sekcyjny | Ilość referatów | % |
|---|---|---|---|---|---|
| I | Chemia i Wiedza | prof. Paul Walden (Niemcy) | Prof. Cyril N. Hinshel Wood (Anglia) | 222 | 41,6 |
| II | Podstawowe produkty che- | prof. W. Świętosławski (Polska) | dr d. c. Friedrich Bergius (Niemcy) | 81 | 15,2 |
| III | Chemia i wykorzystanie różnych rodzajów energii | prof. Pierre Jolibois (Francja) | prof. Francesko Giordani (Włochy) | 22 | 4,1 |
| IV | Chemia i odżywianie | dr L. M. Lampitt (Anglia) | prof. Hans v. Euler Chelpin (Szwecja) | 21 | 4,0 |
| V | Chemia, dom i ubiór | prof. Paul Ruggli (Szwajcaria) | prof. Ettore Viviani (Włochy) | 38 | 7,1 |
| VI | Chemia, zdrowie, higiena i i piękność | prof. Ernest Fourneau (Francja) | prof. Adolf Buten Andt (Niemcy) | 77 | 14,4 |
| VII | Chemia w dokumentacji, propagandzie sztuce i rozrywkach | prof. Alphons Seyewetz (Francja) | S. E. Shepard (U. S. A.) | 5 | 1,0 |
| VIII | Chemia i rolnictwo | prof. Emil Votocek (Czechosłowacja) | dr h. c. David J. Hissink (Holandia) | 31 | 5,8 |
| IX | Chemia i przemysł | dr Fritz Ter Meer (Niemcy) | dr Gustav Egloff (U. S. A.) | 16 | 3,0 |
| X | Chemia i środki transportowe | prof. Franz Fischer (Niemcy) | prof. Albert Portevin (Francia) | 8 | 1,5 |
| XI | Chemia i obrona | prof. Mareton T. Bogert (U. S. A.) | prof. Hermann Mark (Niemcy) | 12 | 2,3 |

Bardzo przyjemnym dla obecnych na Kongresie Polaków kontrastem był referat prof. W. Świętosławskiego o aparacie dla badań nad zjawiskami krytycznymi.

Oryginalność, a zarazem prostota przyrządu, szeroki zakres możliwych przy jego pomocy badań oraz nadzwyczajna przejrzystość doświadczeń, sprawiły, że referat ten, powiązany z pięknym pokazem działania aparatu, spotkał się z ogólnym uznaniem.

W porównaniu z pracami Sekcji obrady plenarne wypadły znacznie korzystniej — zawdzięczać to należy licznym znakomitym prelegentom, chemikom światowej sławy. Do najciekawszych odczytów wygłoszonych na posiedzeniach plenarnych należy zaliczyć następujące prelekcje: dr F. Bergius *Chemiczne przetwarzanie drewna na drodze hydrolizy węglowodorów*, prof. H. v. Euler *Witaminy i hormony w naszym pożywieniu i w naszych organach*, oraz porf. E. Viviani *Włókna naturalne i sztuczne oraz ich przyszłość*.

Z wielkim zainteresowaniem zostały wysłuchane następujące przemówienia przewodniczących sekcyj: prof. W. Świętosławskiego *Uwagi ogólne o postępie i perspektywach wielkiego przemysłu chemicznego*, prof. A. Seyewetza *Rola chemii w rozwoju fotografii*, prof. F. Fischera *Chemia i motoryzacja*.

Przegląd zgłoszonych na Kongres prac, zwłaszcza technologicznych, oraz analiza przebiegu obrad, narzucają generalną uwagę, że w obecnych czasach, tak mocno rozwiniętych prądów autarkicznych i rozbudzonych egoizmów narodowych, swobodna wymiana myśli na kongresach stała się prawie niemożliwa, szczególnie gdy dotyczy to dziedzin nawet luźno związanych z zagadnieniami gospodarki narodowej. W tych warunkach Kongres nie mógł wypełnić zadań wypływających z hasła, pod którym został zwołany.

Prawie jedynym realnym celem obecnych kongresów stała się turystyka. Nic też dziwnego, że gospodarze położyli duży na to nacisk i starali się, aby poznanie ich kraju, a zwłaszcza stolicy, odbyło się w możliwie szerokim zakresie, przy jak najlepszej organizacji. Jeżeli w pracach Kongresu można było dopatrzyć się szeregu usterek, to należy przyznać, że strona rozrywkowa została zmontowana na ogół dobrze.

Jednocześnie z Kongresem obradowała XIII Międzynarodowa Konferencja Unii Chemicznej. Tutaj Polska była reprezentowana przez prof. W. Świętosławskiego, jako przewodniczącego, oraz prof. prof. Przyłęckiego, Rogozińskiego i Zawadzkiego.

Konferencja powzięła szereg uchwał normatywnych, między innymi przyjęte zostały wnioski prof. W. Świętosławskiego o klasyfikacji pomiarów i o przyjęciu wody jako wzorca podstawowego dla badań ebuliometrycznych i tonometrycznych.

W wyniku wyborów prezesem Unii został prof. M. Bogert (U. S. A.). Polska w prezydium Unii nadal będzie reprezentowana przez prof. W. Świętosławskiego jako wiceprezesa; poza tym prof. W. Świętosławski został wybrany przewodniczącym Komisji Biura Wzorców Fizyko-Chemicznych oraz piastuje nadal przewodnictwo Komisji Danych Fizyko-Chemicznych.

Zgodnie z uchwałami powziętymi w 1934 r. w Madrycie, Kongresy Chemiczne miały odbywać się regularnie co cztery lata, jednak regularność ta trwała bardzo krótko; obecnie zostały ustalone terminy dwóch następnych Kongresów: jeden odbędzie się w r. 1941 w Londynie, a drugi w r. 1942 w Berlinie.

W ramach Kongresu odbyła się wystawa dokumentacji chemicznej; w imprezie tej wzięło udział niewiele więcej ponad 10 narodów. Do najbardziej okazałych stoisk należy zaliczyć angielskie, niemieckie i polskie. *A. Zmaczyński*

**Międzynarodowa Konferencja na temat nowych idei fizyki.**

W dniach od 30 maja do 3 czerwca odbyła się w Warszawie międzynarodowa konferencja nauk ścisłych, poświęcona dyskusji nad nowymi teoriami fizykalnymi.

Zjazd wybitnych współczesnych uczonych — wśród których wymienimy choćby tylko: znakomitego profesora Uniwersytetu Kopenhaskiego Niels Bohra, który zdobył sobie sławę opracowaniem modelu atomowego, nazwanego jego imieniem, oraz sir Arthura Eddingtona, świetnego astrofizyka — urządzony został przez Międzynarodowy Instytut Współpracy Intelektualnej, działający przy Lidze Narodów. Instytut urządził już kilka podobnych konferencyj. W Madrycie, pod przewodnictwem Marii Curie-Skłodowskiej, omawiano *Przyszłość kultury*, w Nicei *Tworzenie się człowieka współczesnego*, a w Budapeszcie *Przyszłość nauk humanistycznych*.

Myśl zorganizowania konferencji, poświęconej omówieniu nowych teoryj fizycznych, dotyczących świata atomowego, wysunięta została przez profesora Czesława Białobrzeskiego, który wybrany został na członka Międzynarodowej Komisji Współpracy Intelektualnej po śmierci Marii Curie-Skłodowskiej. Myśl ta doczekała się obecnie realizacji.

Uroczyste otwarcie konferencji odbyło się w poniedziałek 30 maja o godzinie 10 w auli Uniwersytetu J. Piłsudskiego. Z powodu niedyspozycji Pana Prezydenta Rzeczypospolitej, który zamierzał uroczystość tę zaszczycić swoją obecnością, Głowę Państwa zastępował pan minister W. R. i O. P. prof. W. Świętosławski.

Słowo wstępne wygłosił prezes Polskiej Komisji Międzynarodowej Współpracy Intelektualnej prof. dr Lutostański, po czym krótkim przemówieniem otworzył konferencję pan minister Świętosławski. Z kolei przemawiali panowie: Bonnet, dyrektor Instytutu Międzynarodowej Współpracy Intelektualnej, profesor dr Antoniewicz, rektor Uniwersytetu J. P. oraz znakomity matematyk polski prof. dr Mazurkiewicz. Piękną prelekcję inauguracyjną wygłosił następnie prof. dr Białobrzeski, który w swym przemówieniu zobrazował całokształt zagadnień atomistycznych oraz w świetnym skrócie omówił najważniejsze teorie fizyków, ujmujące te niesłychanie ciekawe dziedziny twórczości myśli badawczej.

Prace i obrady konferencji odbywały się w sali kolumnowej pałacu Staszica. W poniedziałek po południu pierwszy referat dyskusyjny wygłosił prof. Niels Bohr. Wykład zatytułowany był: *Konieczność indeterministycznej interpretacji formalnej struktury mechaniki kwantowej. Znaczenie dowodu indeterminizmu, przeprowadzonego przez J. von Neumanna. Sprzeciwy, podniesione przeciwko zupełności teorii kwantów. Proces pomiaru jako zjawisko sui generis, posiadające charakter indeterministyczny.*

We wtorek 31 maja odbyły się dwa posiedzenia. Przed południem odczytany i przedyskutowany został wykład słynnego twórcy mechaniki falowej profesora Louis de Broglie p. t. *Związki, zachodzące między teorią kwantów a teorią względności.*

Wykład de Broglie'a, który niestety nie mógł osobiście przybyć na konferencję, uwypuklił trudności, zachodzące przy sharmonizowaniu zasad teorii kwantów z podstawami szczególnej teorii względności. De Broglie zanalizował strukturę relatywistycznego układu przestrzenno-czasowego, zwracając uwagę na tendencję relatywistów redukującą rolę czasu do jednej z kilku współrzędnych tego układu. Na przykładzie koncepcji przestrzeni-czasu Minkowskiego zwrócił de Broglie uwagę na trudności, które spotykają relatywiści przy przeprowadzeniu tej idei. W kwantowym ujmowaniu atomistyki te trudności jeszcze się potęgują.

Ostatecznie de Broglie sformułował wniosek, że koncepcja układu przestrzenno-czasowego w obecnym stanie badań może posiadać wyłącznie znaczenie przybliżonej wartości średniej, ścisłej dla stosunków makrofizycznych. Natomiast od czasu rozwoju kwantowego ujmowania zjawisk atomowych naginanie mikrofizycznych zdarzeń do układu przestrzenno-czasowego wydaje się rzeczą bardzo trudną.

Niezmiernie interesujący wykład wygłosił we wtorek po południu profesor paryskiego Collège de France Brillouin. Tytuł wykładu brzmiał: *Indywidualność cząstek elementarnych. Statystyki kwantowe. Zasada Pauliego.*

Znakomity uczony zestawił całokształt naszych wiadomości o najmniejszych cząsteczkach materii i najmniejszych niedziałkach energetycznych, a specjalnie zajmował się niezwykle ciekawym problemem powstawania i rozpadu tak zwanych ciężkich elektronów, których istnienie zaledwie dwa-trzy lata temu wyłoniło się z nurtu badań fizykalnych.

Poniższa tablica z wykładu profesora Brillouina daje interesujące zestawienie podstawowych właściwości jednostek elementarnych współczesnej atomistyki.

| | masa w spoczynku | nabój $e$ | spin, wyrażony w $\frac{h}{2\pi}$ |
|---|---|---|---|
| elektron | $m_0$ | $-e$ | ½ |
| pozytron | $m_0$ | $+e$ | ½ |
| ciężki elektron | 100 $m_0$ do 200 $m_0$ | $\pm e$ | 1 |
| neutron | $M_n$ | 0 | ½ |
| proton | $M_p$ | $+e$ | ½ |
| foton | 0 | 0 | 0 (lub 1?) |
| neutrino | 0 | 0 | ½ |

Wypada zaznaczyć, że koncepcja neutrino u różnych fizyków pojmowana jest odmiennie. Zresztą według Brillouina istnienie neutrino, jak również i protonu bez spinu—według hipotezy, wypowiedzianej przez Wentzla—nie jest jeszcze doświadczalnie stwierdzone.

Wysunięto również możliwość istnienia cząsteczek o masie równej masie ciężkich elektronów, lecz pozbawionych ładunku elektrycznego. Również i te „neutralne" ciężkie elektrony nie zostały dotąd wykryte eksperymentalnie.

Zarówno masa protonu jak i neutronu wynosi około 1 840 $m_0$. Dokładne pomiary dały wartości $M_n$=1,00897 a $M_p$=1,00758 jednostek atomowych.

Niektóre trudności współczesnej atomistyki wynikają prawdopodobnie w pewnej mierze z istnienia składników elementarnych, odznaczających się wybitną krótkotrwałością „życia", to znaczy istniejących od chwili powstania do chwili przekształcenia się w inny nieco trwalszy składnik materii znikomą część sekundy.

Wydaje się rzeczą prawdopodobną, że najlżejsze składniki elementarne posiadają również najprostszą strukturę. Natomiast neutrony i protony przypuszczalnie są już utworami złożonymi. Dotąd nie wskazano jeszcze reguły, któraby łączyła funkcjonalnie wartości mas i ładunków elektrycznych. Wartości te w obecnym stanie badań występują jako całkiem dowolne, niezależne od siebie parametry.

Zdaniem Brillouina teoria syntetyzująca powinna uzależnić masy jednostek elementarnych od nie znanego dotąd warunku o charakterze kwantowym. Być może na drodze do wyjaśnienia tych problemów znajdzie się modyfikacja klasycznej geometrii, polegająca na wprowadzeniu koncepcji najmniejszej dającej się zmierzyć jednostki długości. Ta myśl wypowiedziana już została przez Heisenberga, lecz jak dotąd nie została w zadawalniającej formie opracowana i przystosowana do materiału pomiarów i doświadczeń.

Program konferencji przewidywał również wykład profesora Uniwersytetu Lipskiego Heisenberga na temat: *Granice stosowalności współczesnego systemu fizyki teoretycznej* (*natura cząstek elementarnych, działanie cząstek, posiadających dużą energię*). *Trudności, związane z teorią kwantową pola elektromagnetycznego.* Ponieważ znakomity niemiecki uczony nie mógł przybyć, urządzono w środę w zakresie tych samych tematów dyskusję, w której główny udział brali profesorowie Białobrzeski, Bohr, de Kronig, Kramers i Rosenfeld.

W czwartek przez południem odbył się wykład słynnego astrofizyka sir Eddingtona p. t. *Kosmologiczne zastosowania teorii kwantów.* Przedmiotem odczytu i dyskusji były interesujące zagadnienia współczesnego poglądu na świat gwiazd i atomów.

Pięknym zakończeniem posiedzeń naukowych był popołudniowy wykład profesora Collège de France P. Langevina p. t.: *Pozytywistyczne i realistyczne tendencje w filozofii fizyki.* Jak wiadomo twórczość i wielkie zasługi naukowe Langevina łączą się z elektromagnetycznymi zagadnieniami atomistyki. Tym razem znakomity uczony sięgnął do podstaw światopoglądowych fizyki.

Pozytywistycznym tendencjom o nastawieniu empiriokrytycznym, które wyznaczają badaniom fizykalnym bardzo szczupłe granice poznawcze, przeciwstawia Langevin nastawienie realistyczne, które, nie negując bynajmniej zasadniczej słuszności pozytywistycznej krytyki, wyznacza fizykom ważne i doniosłe pole do działania przez rozbudowę twierdzeń i założeń, wyrastających z realnej, rzekłbym „biologicznej", potrzeby tworzenia hipotez pracy. Uzasadnieniem tych hipotez będzie ich użyteczność dla postępu nauki i techniki.

Myśl filozoficzna Langevina zbiegła się mniej więcej z uwagami, jakie skreślił chemik francuski Urbain w wstępie do przetłumaczonej na język polski książki p. t.: *Podstawy naukowe chemii.*

Nie ulega wątpliwości, że wymiana zdań pomiędzy najwybitniejszymi twórcami współczesnych teorii atomowych będzie miała duże znaczenie dla dalszego rozwoju nauk ścisłych. Poruszone problemy, dyskutowane zastrzeżenia i wątpliwości przez długie zapewne miesiące będą jeszcze pożywką świadomych i podświadomych rozważań uczestników konferencji. I zapewne z tych bodźców zrodzą się nowe prace i owocne poszukiwania, w wyniku których widnokręgi nauki ulegną dalszemu rozszerzeniu. *dr Feliks Burdecki*

## Na marginesie Międzynarodowej Konferencji poświęconej nowym ideom fizyki

Sprawozdanie z Międzynarodowej Konferencji na temat nowych idei fizyki (Warszawa — 30.V — 3.VI.1938) zamieszczone jest w niniejszym numerze „Przemysłu Chemicznego". Tutaj chciałbym tylko zwrócić uwagę na pewien swoisty aspekt tej Konferencji, którym różniła się ona od częstych zresztą, takich czy innych, międzynarodowych zjazdów fizycznych.

Każdy, kto niezbyt się interesował fizyką lat ostatnich, jeżeli jednak przypadkiem przeczytał tytuły referatów wygłoszonych podczas Konferencji i zauważył tam takie zwroty, jak np. „Konieczność indeterministycznej interpretacji formalizmu mechaniki kwantowej..... Proces pomiaru jako zjawisko sui generis, posiadające charakter inde-

terministyczny... Zagadnienie indywidualności cząstek elementarnych...", pomyślał sobie zapewne, że chodzi tu o zagadnienia filozoficzne i zdziwił się chyba trochę, że znakomici fizycy zjechali się do Warszawy, aby o filozofii mówić, a nie poprostu o fizyce. Otóż cała rzecz jest w tym, że jednak ci fizycy mówili wyłącznie o fizyce, a nie o filozofii. Tylko, że te nowe teorie fizyczne — a mam tu na myśli przede wszystkim mechanikę kwantową, która jest, jak wiadomo, ogólnie dziś przyjętą matematyczną postacią teorii kwantów — są tego rodzaju, że ich podstawy i ich struktura są nierozerwalnie związane z zagadnieniami, które do niedawna jeszcze mogły być jedynie przedmiotem spekulacji filozofów. Zresztą przez sam fakt, że zagadnienia te są częścią składową fizyki, różnią się one w gruncie rzeczy zasadniczo od równo z nimi brzmiących, zwłaszcza w skrótowym wysłowieniu, zagadnień filozofii. I wystarczyło wejść na salę posiedzeń Konferencji, zobaczyć tablice zapisane wzorami matematycznymi, aby już nie mieć wątpliwości, że to o fizykę, o „zwykłą" fizykę chodzi, a nie o filozofię.

Od chwili powstania mechaniki kwantowej minęło już lat kilkanaście i oczywiście przez ten czas fizycy na niejednym zjeździe i z różnych okazyj nad owymi quasi-filozoficznymi zagadnieniami dyskutowali. W Konferencji warszawskiej stanowiły one *temat główny*, a tematy inne (tj. te, które żadnych wątpliwości nie budzą, że to o fizykę chodzi) pomyślane były jako niezbędne, narzucające się *uzupełnienia*. Pod tym właśnie względem Konferencja warszawska stanowiła nowość.

Może warto zilustrować na jednym, konkretnym przykładzie to, co powyżej ogólnikowo zostało powiedziane o zagadnieniach będących głównym tematem Konferencji. To wybrane, konkretne zagadnienie, którego wysłowienie musi być niestety dosyć abstrakcyjne i było dwukrotnie podczas Konferencji centralnym punktem dyskusji, a poruszone zostało przez prof. C. Białobrzeskiego, inicjatora Konferencji, w związku z referatem Niels Bohra. Oczywiście chodzić tu będzie tylko o to, aby dać pojęcie o charakterze zagadnienia; z wszelkich subtelności z góry zrezygnować trzeba, a także trudno jest uniknąć pewnych uproszczeń nieco zniekształcających stan rzeczy.

A więc: Według mechaniki kwantowej wie się o jakimś układzie mikrofizycznym maximum tego, co w ogóle o nim wiedzieć można, jeżeli się zna tzw. jego „funkcję stanu" (albo „funkcję falową"), w której jako zmienne niezależne występują czas i spółrzędne przestrzenne, i którą tradycyjnie oznacza się literą $\Psi$. Znając funkcję $\Psi$ danego układu mikrofizycznego można mianowicie obliczyć (mechanika kwantowa podaje na to gotowy „przepis postępowania") dla każdej wielkości fizycznej, dotyczącej tego układu, prawdopodobieństwo, że przy pomiarze tej wielkości dokonanym w takim a takim dowolnym momencie otrzyma się na nią taką a taką wartość liczbową. Stąd widać, że maximum naszej możliwej wiedzy o układzie mikrofizycznym jest raczej skromne: przepowiedzieć możemy tylko *wartość prawdopodobieństwa*, że wynik danego pomiaru będzie taki a nie inny. Funkcję $\Psi$ otrzymuje się jako rozwiązanie pewnego równania różniczkowego liniowego, rzędu pierwszego względem czasu (tzw. „równanie Schrödingera"); przebieg w czasie danej funkcji jest więc raz na zawsze jednoznacznie określony. Wyobraźmy sobie teraz, że dokonaliśmy w pewnej chwili nad jakimś układem mikrofizycznym pomiaru pewnej wielkości fizycznej i otrzymaliśmy wartość liczbową $a$. Ponieważ funkcja $\Psi$ jest ciągła, więc jeśli prawdopodobieństwo otrzymania wartości $a$ w chwili pomiaru było $p < 1$, to w chwili następnej, dostatecznie bliskiej, będzie się ono dowolnie mało różniło od $p$. Ale zdanie „wynik pomiaru dał wartość $a$" znaczy przecież tyle, co powiedzieć, że gdybyśmy pomiar natychmiast powtórzyli, to otrzymalibyśmy *napewno* (tzn. prawdopodobieństwo otrzymania w pomiarze wartości $a$ jest teraz równe jedności, a *nie* dowolnie mało różne od $p$) znowu wartość $a$. Stąd wniosek, że w chwili pomiaru funkcja $\Psi$ musiała ulec nagłej i zupełnie swoistej zmianie, która oczywiście nic nie ma wspólnego z jej zmianami opisywanymi przez równanie Schrödingera. Pytanie: jak to się dzieje? jaki jest mechanizm tej nagłej zmiany? Otóż mechanika kwantowa odpowiedzi na to pytanie nie daje. Na określenie tej sytuacji można użyć słownego skrótu, że tu się właśnie ujawnia ów charakter „indeterministyczny" procesu pomiaru. Ale — jak to wyraźnie podkreślił Bohr w czasie dyskusji — trzeba pamiętać dobrze o tym, że jest to przede wszystkim skrót, i że używając go, powinniśmy mieć stale na uwadze te konkretne sytuacje fizyczne (jak np. powyżej naszkicowana), dla których określenia skrót ten został wprowadzony, oraz wystrzegać się mechanicznego odwoływania się do tradycyjnej, poza fizyką powstałej definicji słowa „indeterminizm".

Trudno by było streszczać przebieg dyskusji nad tym tu pokrótce omówionym zagadnieniem, w której obok prof. Białobrzeskiego zabierali głos głównie profesorowie Bohr, Kramers i von Neumann. Ogólnikowo można conajwyżej zaznaczyć, że ustosunkowanie się fizyków do tego zagadnienia i innych z nim związanych, jest dwojakiego rodzaju: jedni (np. Bohr) są zdania, że trudności, jakie tu występują, są wyłącznie natury pojęciowej, i że ujawnia się w nich poprostu zasadnicza „niewyobrażalność" świata mikrofizyki; inni są skłonni uważać je za objawy niedokładności dzisiejszej interpretacji mechaniki kwantowej.

Na zakończenie chciałbym jeszcze podkreślić, że wątpliwości niektórych fizyków, co do słuszności ogólnie przyjętej interpretacji fizycznej formalizmu mechaniki kwantowej, nie dotyczą w najmniejszym stopniu sprawy stosowalności tej interpretacji do całego tego mnóstwa problemów fizyki i chemii, z którymi ma się efektywnie do czynienia w laboratorium; jest to zresztą oczywiste, bo przecież dla rozwiązania tych właśnie problemów tę a nie inną interpretację mechaniki mechaniki kwantowej trzeba było przyjąć. I także nikt nie ma zasadniczych wątpliwości co do tego, *jak* należy tę interpretację w przypadku tych problemów stosować. Wątpliwości i różnice zdań zaczynają się dopiero, kiedy chodzi o pewne „doświadczenia myślowe", o pewne sytuacje wyidealizowane. Ale truizmem jest przecie, że często coś, co wydaje się w danej chwili bardzo odległe od zagadnień, z którymi styka się fizyk-eksperymentator, okazuje się nagle, wobec jakichś nowych faktów, najściślej z tymi zagadnieniami związane. Dlatego trudno jest owe wątpliwości i niejasności lekceważyć.

*W. Opęchowski*

**Międzynarodowa Unia Chemiczna** w VIII Sprawozdaniu Komisji Ciężarów Atomowych podaje nowe dane na rok 1938. W porównaniu z tablicą na 1937 r. dają się zauważyć zmiany w ciężarze atomowym 7 pierwiastków, a mianowicie:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Wodór | 1,0081 | zamiast | 1,0079 |
| Hel | 4,003 | ,, | 4,002 |
| Węgiel | 12,010 | ,, | 12,01 |
| Molibden | 95,95 | ,, | 96,0 |
| Erb | 167,2 | ,, | 167,64 |
| Wolfram | 183,92 | ,, | 184,0 |
| Osm | 190,2 | ,, | 191,5 |

Rzuca się w oczy duża zmiana ciężaru atomowegc osmu Δ 1,3. Wartość tę wprowadził Komitet opierając się na nowych pomiarach[1]) procentowych zawartości izotopów osmu w plejadzie, zgodnych z wynikami pomiarów Astona[2]).

W Trzecim Sprawozdaniu ogłasza Komisja Atomowa Międzynarodowej Unii Chemicznej wyniki pomiarów procentowych zawartości izotopów w plejadzie. Małe różnice występują w porównaniu z ostatnią tablicą izotopów, w przypadku kryptonu i ksenonu; w plejadzie wolframu znaleziono nowy izotop o c. at. 180, tak samo w plejadzie osmu izotop o c. at. 184; okazało się natomiast, że podawane dotychczas izotopy rtęci 197 i 203 nie istnieją. Pomiary dotyczące ołowiu zwykłego wykazują dużą zmienność w izotopowym składzie plejady, natomiast bardzo stare próbki ołowiu z pokładów geologicznych mają stały skład: 4 izotopy (zamiast podawanych dawniej 8).

Załączona tablica ciężarów atomowych i izotopów wyjęta jest z wyżej cytowanych sprawozdań.

Liczby półtłuste oznaczają średnią wartość ciężaru atomowego pierwiastka oznaczoną metodami chemicznymi; liczby zwykłe — ciężary atomowe poszczególnych izotopów; liczby w nawiasach — są to dane niepewne. W rubryce procentowych zawartości izotopów w plejadzie, liczby pisane kursywą oznaczają wartości przybliżone lub nie bezpośrednio oznaczone; śl. = ślady izotopu.

1) Nietz. Phys. Rev. **52**, 885 (1937).

2) Proc. Roy. Soc. A. **132**, 492 (1931).

**Ciężary atomowe i izotopy na rok 1938.**

| Pierwiastek | Symbol | Liczba atomowa Z | Ciężar atomowy M | % zawartości w plejadzie |
|---|---|---|---|---|
| Wodór | H | 1 | **1,0081** | |
| | H | 1 | 1 | 99.98 |
| | D | | 2 | 0.02 |
| Hel | He | 2 | **4,003** | 100 |
| Lit | Li | 3 | **6,940** | |
| | | | 6 | 7.9 |
| | | | 7 | 92,1 |
| Beryl | Be | 4 | **9,02** | 100 |
| | | | 9 | 100 |
| Bor | B | 5 | **10,82** | |
| | | | 10 | 20 |
| | | | 11 | 80 |
| Węgiel | C | 6 | **12,010** | |
| | | | 12 | 99,3 |
| | | | 13 | 0,7 |
| Azot | N | 7 | **14,008** | |
| | | | 14 | 99,62 |
| | | | 15 | 0,38 |
| Tlen | O | 8 | **16,0000** | |
| | | | 16 | 99,76 |
| | | | 17 | 0,04 |
| | | | 18 | 0,20 |
| Fluor | F | 9 | **19,00** | 100 |
| Neon | Ne | 10 | **20,183** | |
| | | | 20 | 90,00 |
| | | | 21 | 0,27 |
| | | | 22 | 9,73 |
| Sód | Na | 11 | **22,997** | |
| | | | 23 | 100 |
| Magnez | Mg | 12 | **24,32** | |
| | | | 24 | 77,4 |
| | | | 25 | 11,5 |
| | | | 26 | 11,1 |
| Glin | Al | 13 | **26,97** | |
| | | | 27 | 100 |
| Krzem | Si | 14 | **28,06** | |
| | | | 28 | 89,6 |
| | | | 29 | 6,2 |
| | | | 30 | 4,2 |
| Fosfor | P | 15 | **31,02** | |
| | | | 31 | 100 |
| Siarka | S | 16 | **32,06** | |
| | | | 32 | *96* |
| | | | 33 | *1* |
| | | | 33 | *3* |
| Chlor | Cl | 17 | **35,457** | |
| | | | 35 | 76 |
| | | | 37 | 24 |
| Argon | A | 18 | **39,944** | |
| | | | 36 | 0,31 |
| | | | 38 | 0,06 |
| | | | 40 | 99,63 |
| Potas | K | 19 | **39,096** | |
| | | | 39 | 93,4 |
| | | | 40 | 0,01 |
| | | | 41 | 6,6 |
| Wapń | Ca | 20 | **40,08** | |
| | | | 40 | 96,76 |
| | | | 42 | 0,77 |
| | | | 43 | 0,17 |
| | | | 44 | 2,30 |
| Skand | Se | 21 | **45,10** | |
| | | | 45 | 100 |
| Tytan | Ti | 22 | **47,90** | |
| | | | 46 | 8,5 |
| | | | 47 | 7,8 |
| | | | 48 | 71,3 |
| | | | 49 | 5,5 |
| | | | 50 | 6,9 |
| Wanad | V | 23 | **50,95** | |
| | | | 51 | 100 |
| Chrom | Cr | 24 | **52,01** | |
| | | | 50 | 4,9 |
| | | | 52 | 81,6 |
| | | | 53 | 10,4 |
| | | | 54 | 3,1 |
| Mangan | Mn | 25 | **54,93** | |
| | | | 55 | 100 |
| Żelazo | Fe | 26 | **55,84** | |
| | | | 54 | 6,5 |
| | | | 56 | 90,2 |
| | | | 57 | 2,8 |
| | | | 58 | 0,5 |
| Kobalt | Co | 27 | **58,94** | |
| | | | 57 | 0,2 |
| | | | 59 | 99,8 |
| Nikiel | Ni | 28 | **58,69** | |
| | | | 58 | 66,4 |
| | | | 60 | 26,7 |
| | | | 61 | 1,6 |
| | | | 62 | 3,7 |
| | | | 64 | 1,6 |
| Miedź | Cu | 29 | **63,57** | |
| | | | 63 | *6,8* |
| | | | 65 | *32* |
| Cynk | Zn | 30 | **65,38** | |
| | | | 64 | 50,4 |
| | | | 66 | 27,2 |
| | | | 67 | 4,2 |
| | | | 68 | 17,8 |
| | | | 70 | 0,4 |
| Gal | Ga | 31 | **69,72** | |
| | | | 69 | 61,2 |
| | | | 71 | 38,8 |
| German | Ge | 32 | **72,60** | |
| | | | 70 | 21,3 |
| | | | 72 | 27,3 |
| | | | 73 | 7,9 |
| | | | 74 | 37,1 |
| | | | 76 | 6,5 |
| Arsen | As | 33 | **74,91** | |
| | | | 75 | 100 |
| Selen | Se | 34 | **78,96** | |
| | | | 74 | 0,9 |
| | | | 76 | 9,5 |
| | | | 77 | 8,3 |
| | | | 78 | 24,0 |
| | | | 80 | 48,0 |
| | | | 82 | 9,3 |
| Brom | Br | 35 | **79,916** | |
| | | | 79 | 50,6 |
| | | | 81 | 49,4 |
| Krypton | Kr | 36 | **83,7** | |
| | | | 78 | 0,35 |
| | | | 80 | 2,01 |
| | | | 82 | 11,53 |
| | | | 83 | 11,53 |
| | | | 84 | 57,11 |
| | | | 86 | 17,47 |
| Rubid | Rb | 37 | **85,48** | |
| | | | 85 | 72,8 |
| | | | 87 | 27,1 |
| Stront | Sr | 38 | **87,63** | |
| | | | 84 | 0,5 |
| | | | 86 | 9,6 |
| | | | 87 | 7,5 |
| | | | 88 | 82,4 |
| Itr | Y | 39 | **88,92** | |
| | | | 89 | 100 |
| Cyrkon | Zr | 40 | **91,22** | |
| | | | 90 | 48 |
| | | | 91 | 11,5 |
| | | | 92 | 22 |
| | | | 94 | 17 |
| | | | 96 | 1,5 |
| Niob | Nb | 41 | **92,91** | |
| | | | 93 | 100 |
| Molibden | Mo | 42 | **95,95** | |
| | | | 92 | 14,2 |
| | | | 94 | 10,0 |
| | | | 95 | 15,5 |
| | | | 96 | 17,8 |
| | | | 97 | 9,6 |
| | | | 98 | 23,0 |
| | | | 100 | 9,8 |
| Ruten | Ru | 44 | **101,7** | |
| | | | 96 | *5* |
| | | | 98 | |
| | | | 99 | *12* |
| | | | 100 | *14* |
| | | | 101 | *22* |
| | | | 102 | *30* |
| | | | 104 | *17* |
| Rod | Rh | 45 | **102,91** | |
| | | | 101 | 0,1 |
| | | | 103 | 99,9 |
| Pallad | Pd | 46 | **106,7** | |
| | | | 102 | 0,8 |
| | | | 104 | 9,3 |
| | | | 105 | 22,6 |
| | | | 106 | 27,2 |
| | | | 108 | 26,8 |
| | | | 110 | 13,5 |
| Srebro | Ag | 47 | **107,880** | |
| | | | 107 | 52,5 |
| | | | 109 | 47,5 |
| Kadm | Cd | 48 | **112,41** | |
| | | | 106 | 1,5 |
| | | | 108 | 1,0 |
| | | | 110 | 15,6 |
| | | | 111 | 15,2 |
| | | | 112 | 22,0 |
| | | | 113 | 14,7 |
| | | | 114 | 24,0 |
| | | | 116 | 6,0 |

| Pierwiastek | Symbol | Liczba atomowa Z | Ciężar atomowy M | % zawartości w plejadzie |
|---|---|---|---|---|
| Ind | In | 49 | **114,76** | |
| | | | 113 | 4,5 |
| | | | 115 | 95,5 |
| Cyna | Sn | 50 | **118,70** | |
| | | | 112 | 1,1 |
| | | | 114 | 0,8 |
| | | | 115 | 0,4 |
| | | | 116 | 15,5 |
| | | | 117 | 9,1 |
| | | | 118 | 22,5 |
| | | | 119 | 9,8 |
| | | | 120 | 28,5 |
| | | | 122 | 5,5 |
| | | | 124 | 6,8 |
| Antymon | Sb | 51 | **121,76** | |
| | | | 121 | 56 |
| | | | 123 | 44 |
| Tellur | Te | 52 | **127,61** | |
| | | | 120 | śl. |
| | | | 122 | 2,9 |
| | | | 123 | 1,6 |
| | | | 124 | 4,5 |
| | | | 125 | 6,0 |
| | | | 126 | 19,0 |
| | | | 128 | 32,8 |
| | | | 130 | 33,1 |
| Jod | J | 53 | **126,92** | |
| | | | 127 | 100 |
| Ksenon | Xe | 54 | **131,3** | |
| | | | 124 | 0,094 |
| | | | 126 | 0,088 |
| | | | 128 | 1,90 |
| | | | 129 | 26,23 |
| | | | 130 | 4,07 |
| | | | 131 | 21,17 |
| | | | 132 | 26,96 |
| | | | 134 | 10,54 |
| | | | 136 | 8,95 |
| Cez | Cs | 55 | **132,91** | |
| | | | 133 | 100 |
| Bar | Ba | 56 | **137,36** | |
| | | | 130 | 0,16 |
| | | | 132 | 0,015 |
| | | | 134 | 1,72 |
| | | | 135 | 5,7 |
| | | | 136 | 8,5 |
| | | | 137 | 10,8 |
| | | | 138 | 73,1 |
| Lantan | La | 57 | **138,92** | |
| | | | 139 | 100 |
| Cer | Ce | 58 | **140,13** | |
| | | | 136 | śl. |
| | | | 138 | śl. |
| | | | 140 | 89 |
| | | | 142 | 11 |
| Prazeodym | Pr | 59 | **140,92** | |
| | | | 141 | 100 |
| Neodym | Nd | 60 | **144,27** | |
| | | | 142 | 25,95 |
| | | | 143 | 13,0 |
| | | | 144 | 22,6 |
| | | | 145 | 9,2 |
| | | | 146 | 16,5 |
| | | | 148 | 6,8 |
| | | | 150 | 5,95 |
| Samar | Sm | 62 | **150,43** | |
| | | | 144 | 3 |
| | | | 147 | 17 |
| | | | 148 | 14 |
| | | | 149 | 15 |
| | | | 150 | 5 |
| | | | 152 | 26 |
| | | | 154 | 20 |
| Europ | Eu | 63 | **152,0** | |
| | | | 151 | 50,6 |
| | | | 153 | 49,4 |
| Gadolin | Gd | 64 | **156,9** | |
| | | | 155 | 21 |
| | | | 156 | 23 |
| | | | 157 | 17 |
| | | | 158 | 23 |
| | | | 160 | 16 |
| Terb | Tb | 65 | **159,2** | |
| | | | 159 | 100 |
| Dysproz | Dy | 66 | **162,46** | |
| | | | 161 | 22 |
| | | | 162 | 25 |
| | | | 163 | 25 |
| | | | 164 | 28 |
| Holm | Ho | 67 | **163,5** | |
| | | | 165 | 100 |
| Erb | Er | 68 | **167,2** | |
| | | | 166 | 36 |
| | | | 167 | 24 |
| | | | 168 | 30 |
| | | | 170 | 10 |
| Tul | Tm | 69 | **169,4** | |
| | | | 169 | 100 |
| Iterb | Yb | 70 | **173,04** | |
| | | | 171 | 9 |
| | | | 172 | 24 |
| | | | 173 | 17 |
| | | | 174 | 38 |
| | | | 176 | 12 |
| Kasjop | Cp | 71 | **175,0** | |
| | | | 175 | 100 |
| Hafn | Hf | 72 | **178,6** | |
| | | | 176 | 5 |
| | | | 177 | 19 |
| | | | 178 | 28 |
| | | | 179 | 18 |
| | | | 180 | 30 |
| Tantal | Ta | 73 | **180,88** | |
| | | | 181 | 100 |
| Wolfram | W | 74 | **183,92** | |
| | | | 180 | 0,2 |
| | | | 182 | 22,6 |
| | | | 183 | 17,3 |
| | | | 184 | 30,1 |
| | | | 186 | 29,8 |
| Ren | Re | 75 | **186,31** | |
| | | | 185 | 38,2 |
| | | | 187 | 61,8 |
| Osm | Os | 76 | **190,2** | |
| | | | 184 | 0,018 |
| | | | 186 | 1,58 |
| | | | 187 | 1,64 |
| | | | 188 | 13,3 |
| | | | 189 | 16,2 |
| | | | 190 | 26,4 |
| | | | 192 | 40,9 |
| Iryd | Ir | 77 | **193,1** | |
| | | | 191 | 38,5 |
| | | | 193 | 61,5 |
| Platyna | Pt | 78 | **195,23** | |
| | | | 192 | 0,8 |
| | | | 194 | 30,2 |
| | | | 195 | 35,3 |
| | | | 196 | 26,6 |
| | | | 198 | 7,2 |
| Złoto | Au | 79 | **197,2** | |
| | | | 197 | 100 |
| Rtęć | Hg | 80 | **200,61** | |
| | | | 196 | 0,15 |
| | | | 198 | 10,11 |
| | | | 199 | 17,03 |
| | | | 200 | 23,26 |
| | | | 201 | 13,17 |
| | | | 202 | 29,56 |
| | | | 204 | 6,72 |
| Tal | Tl | 81 | **204,39** | |
| | | | 203 | 29,4 |
| | | | 205 | 70,6 |
| Ołów | Pb | 82 | **207,21** | |
| | | | 204 | 1,5 |
| | | | 206 | 23,5 |
| | | | 207 | 22,7 |
| | | | 208 | 52,3 |
| Bizmut | Bi | 83 | **209,00** | |
| | | | 209 | 100 |
| Tor | Th | 90 | **232,12** | |
| | | | 232 | 100 |
| Uran | U | 92 | **238,07** | |
| | | | 235 | <1 |
| | | | 238 | <99 |

**I Wszechpolski Zjazd Wynalazców** odbędzie się, w Łodzi 8—9 października 1938 roku, organizowany przez Polskie Stowarzyszenie Popierania Wynalazków. Informacje i zgłoszenia pod adresem: Pol. Stow. Popierania Wynalazków, Łódź, Piotrkowska 123.

**Stałe targi Techniczne na Targach Wschodnich.** Zarząd Targów Wschodnich, w ścisłym porozumieniu z organizacjami przemysłowymi i handlowymi, przystąpić ma do organizacji stałych Targów Technicznych, patronat nad którymi spoczął w ręku Naczelnej Organizacji Inżynierów w Polsce. Tegoroczne Międzynarodowe Targi Wschodnie i Targi Techniczne we Lwowie trwać będą od 3 — 13 września, a po bliższe informacje zwracać się należy we Lwowie do Izby Przemysłowo-Handlowej — Targi Wschodnie, ul. Akademicka 17, tel. 101-40 i 205-37, a w Warszawie do Delegatury Targów Wschodnich — ul. Widok 12/2, tel. 222-38.

**Od Zarządu Głównego Polskiego Towarzystwa Chemicznego.** Zarząd Główny Polskiego Towarzystwa Chemicznego po zapoznaniu się z notatką Zarządu Głównego Związku Chemików Polskich p. t. „W sprawie memoriału Związku Chemików Polskich" na str. 93 b. r. „Przemysłu Chemicznego", oświadcza, że treść tej notatki nie była mu znana. Ponieważ końcowe wyrazy tej notatki, które mogły się ukazać tylko wskutek niedopatrzenia redakcji uchybiają Osobie jednego z Seniorów Towarzystwa, Zarząd Główny jednomyślnie wyraża ubolewanie, że podobne słowa ukazały się w jednym z organów Towarzystwa.

*Zarząd Główny Polskiego Towarzystwa Chemicznego*

**Od Redakcji.** W sprawie powyższej oświadczamy, że rzeczywiście ostatnie słowa wspomnianej notatki ukazały się skutkiem niedopatrzenia z naszej strony, za co Pana Profesora Dr Kazimierza Jabłczyńskiego najmocniej przepraszamy.

*Redakcja*

Drukarnia Techniczna, Sp. Akc., Warszawa, Czackiego 3/5, tel.: 614-67 i 277-98.